

Qualitative und Quantitative Produktanalyse der Katalytischen Konvertierung von Biogas in Plasmagestützten Rohrströmungsreaktoren

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina

zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Thorsten Kroker

aus Braunschweig

1. Referent: Professor Dr. Karl-Heinz Gericke

2. Referent: Privatdozent Dr. Christof Maul

Eingereicht am: 06.04.2011

mündlich Prüfung (Disputation) am: 31.05.2011

Druckjahr 2011

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden mit der Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

- Thorsten Kroker, Torsten Kolb, Andreas Schenk, Krzysztof Krawczyk, Michal Młotek, Karl-Heinz Gericke, *Catalytic Conversion of Biogas in a Fluidized Bed Reactor Supported by a DBD*, Frontier of Applied Plasma" Vol.3-2, 2010.
- Michal Młotek, Thorsten Kroker, Torsten Kolb, Andreas Schenk, Karl-Heinz Gericke, Krzysztof Krawczyk, *Plasma-catalytic methane conversion with carbon dioxide in dielectric barrier discharges*, *Applied Catalysis B*, Environmental 94 (2010) 19–26.
- Thorsten Kroker, Torsten Kolb, Andreas Schenk, Krzysztof Krawczyk, Michal Młotek, Karl-Heinz Gericke, *Catalytic Conversion of Biogas Gas in a Fluidised Bed Reactor Supported by a DBD*, *Advances in Applied plasma Science*, Vol.7, 2009.

Tagungsbeiträge

Hakone 2008, Ile d’Oleron, Frankreich

- Time and space resolved detection of NH-Radicals in an RF-driven glow discharge using combined CRD and 2-D LIF-spectroscopy

ISAPS 2009, Hamburg

- Catalytic Conversion of Biogas in a Fluidised Bed Reactor Supported by a DBD
- Space and Time Resolved Density Determination of NH Radicals in a MSE Micro-Plasma using Planar Laser Induced Fluorescence and Cavity Ring-Down Spectroscopy

DPG-Tagung 2010, Hannover

- Catalytic Conversion of Biogas to Synthesis Gas in a Fluidised Bed Reactor Supported by a DBD

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung	2
II. Plasmachemie	11
II.1. Einleitung	11
II.2. Elektronen im Plasma	12
II.2.a. Bewegung von Punktladungen in elektrischen Feldern	13
II.2.b. Temperatur der Elektronen	13
II.2.c. Mittlere freie Weglänge	14
II.2.d. Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen nach Maxwell-Boltzmann	14
II.2.e. Stöße zwischen Elektronen und Atomen oder Molekülen	15
II.3. Entladungsformen	16
II.3.a. Hintergrundionisation ($A \rightarrow B$)	18
II.3.b. Bereich der Zündspannung ($C \rightarrow E$)	19
II.3.c. Glimmentladung ($F \rightarrow G$)	19
II.3.d. Abnormale Glimmentladung ($G \rightarrow H$)	20
II.3.e. Bogenentladung ($H \rightarrow \infty$)	20
II.4. DBE Zündvoraussetzung	22
II.4.a. Townsendmechanismus	22
II.4.b. Paschengesetz	24
II.4.c. Detaillierter Filamentmechanismus der DBE	25
II.4.d. Wechselspannung	27
III. Experimenteller Aufbau	30
III.1. Plasmabereich und Erzeugung.....	32
III.1.a. Strömungsrohr-Reaktor mit eingekoppeltem Plasma	33
III.1.b. Generator (13.56 MHz) und Anpassungsnetzwerk	36
III.1.c. Gasflusssystem bestehend aus 3 Mass-Flow-Controllern	36
III.1.d. Temperaturmessung	36
III.1.e. Katalysatorheizung	37
III.1.f. Optisches-Emmissionsspektrometer (nicht illustriert)	37
III.2. Detektionszone für Gasanalyse (100 mbar)	38
III.2.a. Fourier-Transformations Infrarotspektrometer mit Multipasszelle nach White... 38	
III.2.b. Quadrupol-Massenspektrometer.....	40
III.2.c. Vakuumsystem und Druckmessung	41
III.2.d. QMS und Kleiner messköpfe	41
IV. Charakterisierung des Aufbaus	42
IV.1. Kalibrierungen.....	43
IV.2. Massenspektrum	45
IV.2.a. Wasserstoff	46
IV.2.b. Kohlenmonoxid	49
IV.2.c. Formaldehyd	55
IV.2.d. Zusammenfassung der Kalibrierdaten	58
IV.3. Bestimmung der Verunreinigung durch Laborluft.....	58
IV.4. Empfindlichkeiten und Nachweisgrenzen.....	60

IV.4.a. Nachweisgrenze von Sauerstoff (QMS)	60
IV.4.b. Nachweisgrenzen von Kohlenmonoxid (FT-IR)	62
IV.4.c. Zusammenfassung der Nachweisgrenzen	64
IV.5. Auflösevermögen	64
IV.5.a. FT-IR	65
IV.5.b. Querempfindlichkeiten des FT-IR	66
IV.6. Rauschanalyse	68
IV.6.a. Rauschen	69
IV.6.b. Basislinienkorrektur	71
IV.6.c. Abweichung vom Lambert-Beer-Gesetz	71
IV.7. Gleichgewichtseinstellung bzw. Verweilzeitverhalten	75
IV.8. Abschätzen des m/z 15 Fehlers	77
IV.9. Optische Emissionspektroskopie	79
IV.10. Temperaturprofil der Reaktorwand	81
IV.10.a. Plasmainitiierte Temperaturänderung	81
IV.10.b. Heizprofil	82
V. Durchführung	84
V.1. Behandlung des Biogases und Gasanalyse unter Atmosphärendruck	84
V.2. Behandlung des Biogases und Gasanalyse im Niederdruckbereich	86
V.3. Gravimetrische Bestimmung von Carbon Black	87
V.4. Erhitzen des Katalysators	87
V.5. Temperaturmessungen	87
V.6. OES-Messungen	88
VI. Auswertung und Ergebnisse	89
VI.1. Messungen bei 100 mbar	92
VI.1.a. Konversion von Methan und Kohlendioxid	93
VI.1.b. Anteile H ₂ und CO (Synthesegas)	94
VI.1.c. Selektivität der Einzelkomponenten	98
VI.1.d. Carbon Black	100
VI.1.e. Ethan	102
VI.1.f. Ethen und Ethin	104
VI.1.g. Formaldehyd	105
VI.2. Katalysatoren	108
VI.2.a. Schwefelwasserstoff	113
VI.2.b. Temperatureffekte	114
VI.3. Atmosphärendruckplasma	117
VI.3.a. Auswirkung der Modifikation	117
VI.3.b. Konversion	118
VI.3.c. Wasserstoff	119
VI.3.d. Kohlenmonoxid	122
VI.3.e. Synthesegas	123
VI.3.f. Ethan	125

VI.3.g. Behandlungszeit	126
VI.3.h. Festbettreaktor	130
VI.4. Optische-Emissionsspektroskopie.....	133
VI.4.a. Helium-Plasma	134
VI.4.b. CH ₄ /CO ₂ Plasma (Biogas).....	135
VI.4.c. Kombination OES und FTIR.....	138
VII. Zusammenfassung und Ausblick	140
VII.1. Konvertierung von Biogas	141
VII.1.a. Niederdruckplasma.....	141
VII.1.b. Atmosphärendruckplasma.....	143
VII.2. Ausblick	144
VII.2.a. Virtueller Reaktor.....	145
VIII. Danksagungen.....	148
IX. Lebenslauf	149
X. Literatur	150

Einheitenverzeichnis

$\langle v \rangle$	mittlere Geschwindigkeit [m/s]
$\langle v_m \rangle$	mittlere Impulsübertragungsfrequenz
$\langle v_{rel} \rangle$	mittlere Relativgeschwindigkeit
a	Beschleunigung [m/s ²]
A,B	empirische Konstanten, gasartabhängig
B	Stoljetow-Konstante: Maß für minimale Zündenergie
C	Kapazität [F]
d	Abstand zwischen den Kondensatorplatten [m] (Entladungsspalt)
D _e	Dissoziationsenergie
e	Elementarladung (1.602177·10 ⁻¹⁹ C)
E	elektrisches Feld [V/m]
E ₀	angelegtes elektrisches Wechselfeld [V/m]
E _{pot}	Potentielle Energie des harmonischen Oszillators
h	Planksches Wirkunsquantum: $h=6,6260693(11) \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
I	effektive Stromstärke [A]
j	Stromdichte [A/m ²]
k	Boltzmann-Konstante (1.38066·10 ⁻²³ J/K)
m	Masse der Punktladung [kg]

n	Stoffmenge [mol]
n_0	Anzahl der Neutralgasteilchen
n_e	Anzahl der Elektronen
n_g	Teilchenzahl des Gases
n_i	Anzahl der Ionen
p	Druck der Probekammer [Pa]
q	Ladung des betrachteten Probeteilchens [C]
q	Ladung des betrachteten Probeteilchens [C]
Q	Ladung [C]
r_0	Kernabstand mit der geringsten potentiellen Energie
t	Zeit [s]
T_e	Temperatur der Elektronen [K]
U	Spannung [V]
ν	Frequenz der elektromagnetischen Welle [$1/s=1\text{hz}$]
x	Entladungsstrecke $0 < x < d$
X	Umsatz [%]
Y	Ausbeute [%]
z	Stoßhäufigkeit oder Stoßzahl
Z_u	Zündspannung [V]
α	1. Townsend-Koeffizient
γ_{index}	Bezeichnung des betrachtenden Effekts
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums ($8.85419 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Jm}$)
ϵ_r	Dielektrizitätskonstante eines bestimmten Stoffes (ohne Einheit)
λ	mittlere freie Weglänge [m]
λ_D	Debye-Länge [m]
μ	reduzierte Masse
σ	Flächenladungsdichte [C/m^2]
ν	stöchiometrischer Faktor
ω	Kreisfrequenz $= 2\pi/t$

Abkürzungsverzeichnis

DBE/DBD	Dielektrischen Barrieren Entladung
EF	elektrischen Feld
FTIR	Fouriertransfor-Infrarot-Spektrometer
FTS	Fischer-Tropsch-Sytese
MPC	Multipasscell oder Langpasszelle nach White
MT	Maximaltemperatur
NWG	Nachweisgrenze
PSR	Plasmagestützter Strömungsrohrreaktor
PWR	Plasmagestützter Wirbelschichtreaktor
QMS	Quadropol-Massenspektrometer
RT	Raumtemperatur
SGV	Synthesegaszusammensetzung (H_2/CO Verhältnis)
SRR/PFR	Strömungsrohreaktor
STR	Steamreformin (Dampfreforming)
SYG	Synthesegas
THG	Treibhausgas
WSR	Wibelschichtreaktor

Für Kralenriede!

I. Einleitung

Zur Eindämmung der Klimaveränderung durch den Menschen (anthropogener Treibhauseffekt) wurde am 09. Mai 1992 in New York City die Klimarahmenkonvention verabschiedet. Im gleichen Jahr auf der Konferenz der Vereinten Nationen über Umwelt und Entwicklung (UNCED) in Rio de Janeiro wurde dieses Abkommen von den meisten Staaten unterzeichnet. Schließlich trat die Klimarahmenkonvention am 21. März 1994 in Kraft; der Grundstein eines internationalen Vorgehens gegen den Klimawandel wurde gelegt. Seitdem treffen sich jährlich die 192 Vertragsstaaten zu den so genannten Weltklimagipfeln. Die bekannteste dieser Konferenzen fand 1997 in Japan (Kyoto) statt und brachte das Kyoto-Protokoll hervor. Dort verpflichten sich die Vertragsstaaten ihre Treibhausgasemission um durchschnittlich 5,2% (Deutschland 21%) zu reduzieren. Zu den auf der Konferenz genannten Treibhausgasen wurden auch Methan und Kohlenstoffdioxid gezählt. Methan ist 25-fach schädlicher als Kohlendioxid, existiert in der Atmosphäre aber nur in Spuren. Seit der Verabschiedung des Kyoto-Protokolles werden klimaschonende Maßnahmen intensiv gefördert. Aus diesem Hintergrund heraus gewannen erneuerbare Energien, wie Wind- und Solarenergie mehr und mehr an Bedeutung. Fossile Brennstoffe wie Erdgas, Kohle oder Erdöl setzen bei ihrer Verbrennung zusätzliches CO₂ frei und führen somit zu einer Verstärkung des natürlichen Treibhauseffektes.

Eine weitere Möglichkeit, die Emission von Kohlendioxid zu reduzieren, ist der Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen der sogenannten Biomasse. Durch die Nutzung von Biomasse als Energiequelle wird die Netto-Bilanz des Kohlendioxids in der Erdatmosphäre nicht verändert. Diese Arten der Prozessführung werden als CO₂-neutral oder klimaneutral bezeichnet, da das CO₂ so durch Photosynthese wieder in den natürlichen Kreislauf gebunden wird. Über verschiedene Verfahren, wie Dampfreformierung^[1], kann aus Biomasse Wasserstoff (Biowasserstoff) oder Synthesegas (Biosynthesegas)^[2] gewonnen werden. Der Biowasserstoff kann zur Energiegewinnung eingesetzt werden und verbrennt zu unbedenklichem Wasser.

Durch den natürlichen Prozess der anaeroben Zersetzung (Faulen) von Biomasse entsteht Biogas, welches hauptsächlich aus Methan und Kohlendioxid^[3-5] besteht. Es existieren somit unzählige Quellen für zwei potentielle Treibhausgase (siehe oben). Abb. I-1 veranschaulicht schematisch den Prozess der anaeroben Zersetzung von Biomasse zu Biogas.

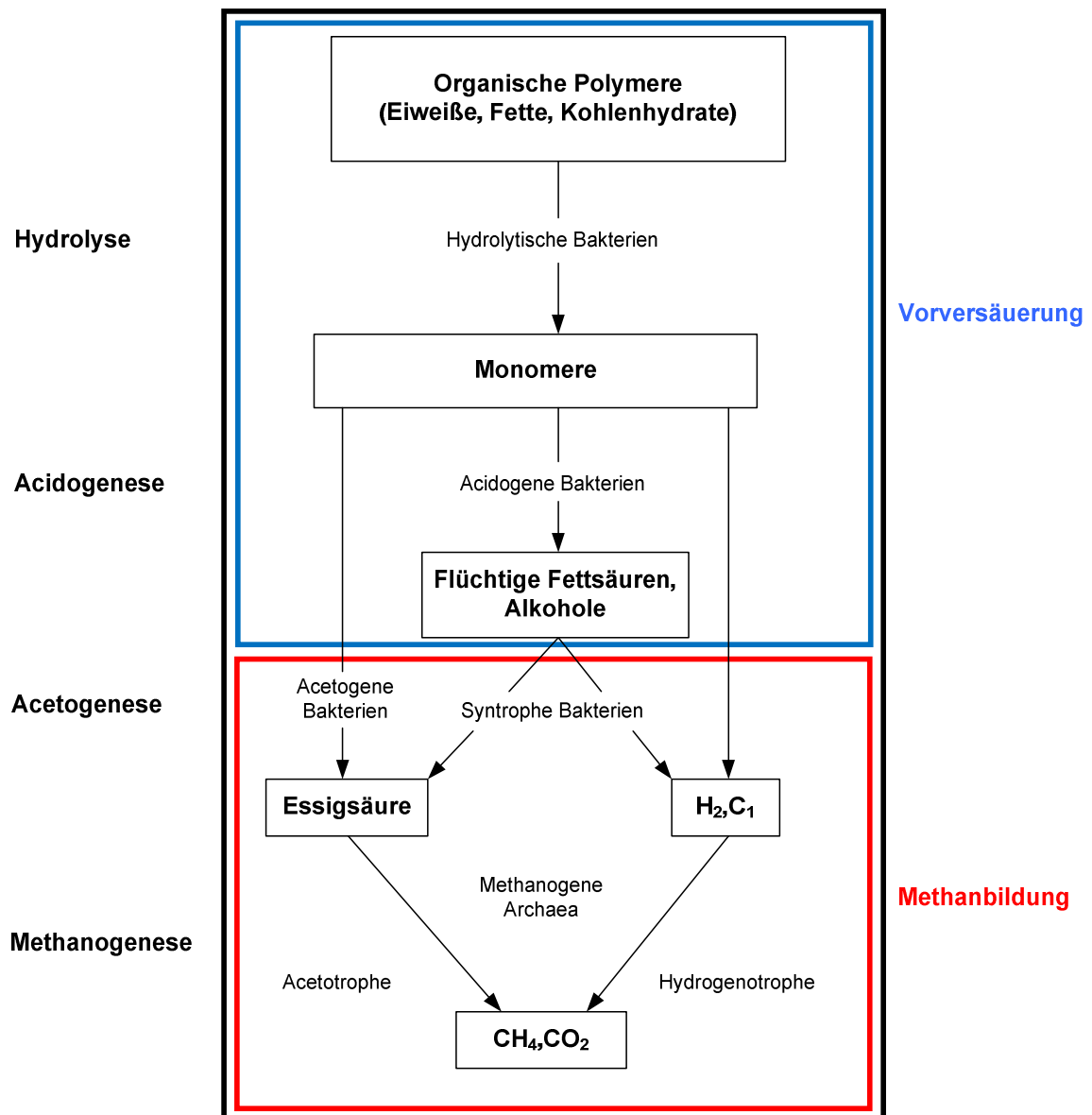
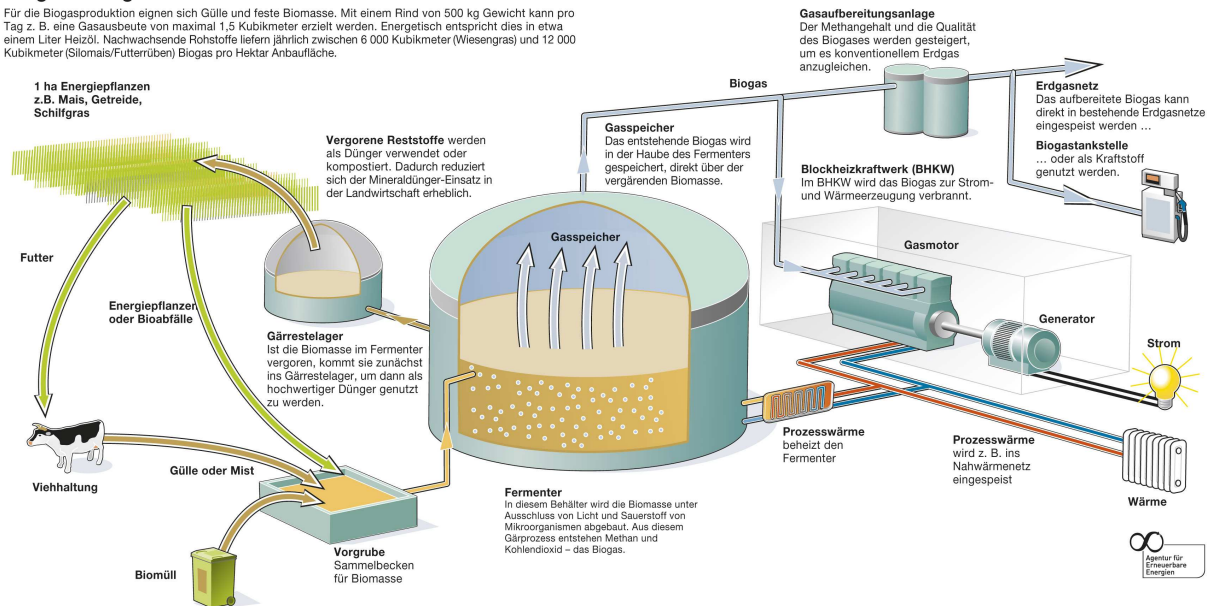


Abb. I-1: Schematische Darstellung des Prozesses der Biogasbildung (CH_4 und CO_2) durch anaerobe Zersetzung von Biomasse.

Das CH_4 des Biogases kann als Brennstoff für Wärme- und Elektrizitätsgewinnung eingesetzt werden. Dieses geschieht in sogenannten Biogaskraftwerken^[5]. In Deutschland ist die Verbrennung von Biogas in Blockheizkraftwerken (BHKW) am häufigsten. Abb. I-2 stellt den schematischen Ablauf der Biogasproduktion und die Nutzung für Wärme- und Elektrizitätsgewinnung in einem Blockkraftwerk dar.

Für die Biogasproduktion eignen sich Gülle und feste Biomasse. Mit einem Rind von 500 kg Gewicht kann pro Tag z. B. eine Gasaubeute von maximal 1,5 Kubikmeter erzielt werden. Energetisch entspricht dies in etwa einem Liter Heizöl. Nachwachsende Rohstoffe liefern jährlich zwischen 6 000 Kubikmeter (Wiesengras) und 12 000 Kubikmeter (Silomais/Futterrüben) Biogas pro Hektar Anbaufläche.



Aus nachwachsenden Rohstoffen bzw. Abfällen, die durch die Agrarwirtschaft anfallen, wird das Biogas vor Ort gewonnen und zur CO₂-neutralen Energiegewinnung eingesetzt.

Eine andere Möglichkeit, Biogas zu verwerten, ist, es direkt oder indirekt in Grundchemikalien zu überführen. Seit Jahrzehnten wird intensive Forschung betrieben, um CH_4 und CO_2 in konventionellen Reaktoren zur Reaktion zu bringen^[7-9]. Da sowohl CH_4 als auch CO_2 sehr reaktionsträge sind, laufen chemische Reaktionen zwischen ihnen nur unter extremen Bedingungen ab. Um Methan und Kohlendioxid zu aktivieren und sie schließlich zur Reaktion zu bringen, werden hoher Druck und hohe Temperaturen benötigt. Beispielsweise werden durch das Haber-Bosch-Verfahren die reaktionsträgen Gase Wasserstoff und Stickstoff unter Einsatz von teuren Katalysatoren bei 450°C und 300 bar zu Ammoniak umgewandelt. Es liegt auf der Hand, dass solche Prozesse viel Energie verbrauchen und somit sehr kostenintensiv sind.

-4-

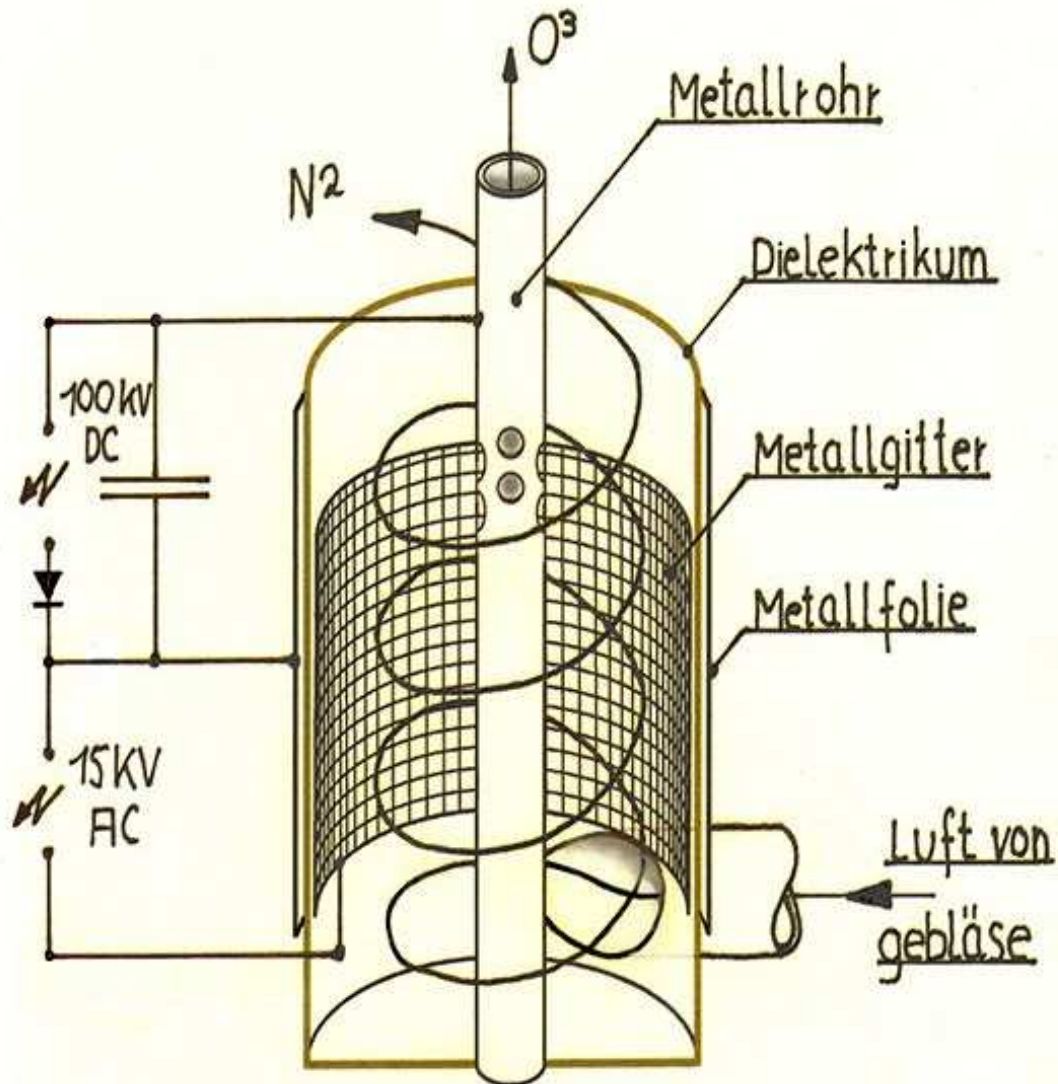


Abb. I-3: Originalzeichnung des ersten DBE-Reaktors, der von Werner von Siemens für die Ozon-Herstellung entworfen wurde.

Die Konstruktion eines DBE-Reaktors ist denkbar einfach: es werden zwei Elektroden benötigt, wovon mindestens eine mit einem dielektrischen Material (z.B. Glas) überzogen sein muss. Der Aufbau ist ein einfacher Kondensator. Durch das Anlegen einer Spannung wird ein elektrisches Feld aufgebaut. Für den Betrieb einer DBE ist der Einsatz einer Wechselspannung unabdingbar.

Damit Ozon durch einen DBE-Reaktor synthetisiert werden kann, muss es gelingen, die Valenzelektronen der Sauerstoffmoleküle so anzuregen, dass sie untereinander reagieren können (O₂-Aktivierung). Durch Anlegen einer Spannung wird zwischen den beiden Elektroden eines DBE-Reaktors ein starkes elektrisches Feld aufgebaut. Dadurch erfahren freie Elektronen (siehe Kapitel II S.11) hohe Beschleunigungen und nehmen sehr große Energien auf. Sie erreichen eine mittlere Energie zwischen 1 eV und 10 eV^[11], was einer

Temperatur von 10.000 K bis 100.000 K^[11] entspricht. Die Elektronen können ihre Energie auf schwere Teilchen durch Stöße übertragen und diese schließlich in einen dissoziativen Zustand bringen. Auf diesem Wege gelang es Werner von Siemens Sauerstoff zu dissoziieren und somit Sauerstoffradikale zu erzeugen. Durch die Reaktion eines Sauerstoffradikals mit einem Sauerstoffmolekül entsteht schließlich Ozon. Dies war die Geburtsstunde der Dielektrischen Barrierenentladung (DBE).

Der DBE-Reaktor besitzt drei entscheidende Vorteile gegenüber einem konventionellen Reaktor:

- Die Energie, die zur Initiierung von chemischen Reaktionen nötig ist, wird bei dieser Gasentladungsform hauptsächlich von Elektronen getragen (siehe oben). Diese können durch Stöße mit Molekülen Reaktionen einleiten, die auf der Ebene der Valenzelektronen ablaufen.
- Die DBE ist ein kaltes bzw. nicht-thermisches Plasma. Die schwereren Teilchen (Atome und Moleküle) werden nur wenige 100°C heiß. Der Prozess ist also materialschonend und kann zur Behandlung von hitzeempfindlichen Oberflächen eingesetzt werden.
- Der Prozess kann unter Normalbedingungen durchgeführt werden. Es ist somit unnötig, große Energiemengen in Kompressoren und Heizsysteme zu investieren, um reaktionsträge Atome und Moleküle zu aktivieren.

Die Dissoziationsenergie von Sauerstoff beträgt 5.16 eV^[12] und liegt in der Größenordnung der Dissoziationsenergien von CH₄ (4.48 eV)^[12] und CO₂ (5.52 eV)^[12]. Die altbewährte Technik der stillen Entladung kann also eingesetzt werden, um die reaktionsträgen Gase CH₄ und CO₂, welche die Hauptbestandteile des Biogases sind, zu aktivieren und zur Reaktion zu bringen. Zahlreiche Arbeitsgruppen forschen intensiv nach dieser Möglichkeit, CH₄ und CO₂ als Edukte zu nutzen. Neben verschiedenen DBE-Reaktoren^[13-20] finden auch andere Plasmaverfahren^[21-26] (z.B. der Gliding Arc^[27-31]) ihre Anwendung.

Das auf den folgenden Seiten vorgestellte Forschungsprojekt wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert und finanziert. Das Ziel ist, apparative und analytische Grundlagen zu schaffen, um ein Edukt wie Biogas direkt durch einen DBE-Reaktor in höherwertige Produkte zu konvertieren.

Zunächst musste hierzu ein plasmatauglicher Aufbau geschaffen werden. Unsere Arbeitsgruppe hat in der Vergangenheit bereits Erfahrung mit Mikroplasmen in Form von Micro-Structure-Electrodes (MSE) gesammelt^[51-53], daher war die Ausrüstung, um ein Plasma zu erzeugen, bereits vorhanden. Eine DBE-Anordnung verlangt eine Wechselspannung (siehe

II.4, S.22). Die in der Arbeitsgruppe eingesetzten Mikroplasmen werden durch einen 13.56 MHz Wechselspannungsgenerator generiert, der auch in diesem Projekt zum Einsatz kommen soll. Gegenüber kHz-Entladungen ziehen hochfrequente Wechselspannungen einen Mehraufwand an Material mit sich. Die HF-Entladung hat allerdings drei Vorteile:

- Nur die leichtesten Teilchen (Elektronen) können den hohen Frequenzen folgen. Die schwereren Gasteilchen werden nur wenig von dem schnell fluktuierenden elektrischen Feld beeinflusst. Dadurch werden nur wenige Ionen an den Reaktorwänden entladen und gehen als Intermediate nicht verloren. Daraus ergeben sich der zweite und dritte Vorteil:
- Da nur wenige Ionen die Reaktorwände erreichen, gibt es keine lokalen Hot Spots, die durch verstärkten Ionenbeschuss entstehen können.
- Durch HF-DBEs entstehen sehr saubere Plasmen; es kommt nur zu sehr kleinen elektrochemischen Erosionsprozessen.

Der DBE-Reaktor, der in diesen Experimenten eingesetzt wird, besteht aus einem einfachen Duranglasrohr. Das Duranglas ist gleichzeitig das benötigte Dielektrikum (Maße siehe III.1.a S.30). Die Oberfläche des Glasrohres wurde mit Leitsilberlack beschichtet ^[13,14]. Die so realisierte äußere Elektrode wird als Erdungselektrode eingesetzt. Die innere Elektrode ist ein einfacher Eisenstab und wird als Lastelektrode genutzt; es ergibt sich eine koaxiale Anordnung der beiden Kondensatorflächen. Der Reaktor wird schließlich senkrecht in eine Metallkammer (Plasmakammer) gebracht (siehe Aufbau III.1). Die hier eingesetzte Plasmaquelle hat mehrere Vorteile:

- Es handelt sich um die Grundkonstruktion eines Plug-Flow-Reaktors (PFR), wodurch ein kontinuierlicher Betrieb ermöglicht wird, welcher von der Industrie bevorzugt wird (Zugabe der Edukte und entnehmen der Produkte geschieht simultan und kontinuierlich).
- Die Behandlungszeit (Verweilzeit) der Edukte kann sehr leicht beeinflusst werden (Variation der Gasflüsse).
- Der Reaktor lässt sich leicht mit einem Katalysator erweitern. Dieser kann eine Wirbelschicht oder ein Festbett sein.
- Die Konstruktion ist sehr einfach, kostengünstig und leicht zu ersetzen.
- Ein „Scale up“ ist einfach durchführbar (Vergrößerung der Anzahl der Reaktoren).

Eine essentielle Anforderung an einen experimentellen Aufbau, der ein Edukt wie Biogas verarbeiten soll, ist eine möglichst flexible Betriebsweise. Biogas hat keine einheitliche Zusammensetzung^[3-5], es variiert stark nach seiner Herkunft. Der Methananteil beträgt

zwischen 40 und 70%. In Abb. I-4. sind die Methananteile des Biogases dargestellt, die von der Biogasanlage in Peine (Bioenergie Peine GmbH) im Jahr 2009 eingesetzt wurden. Die Daten wurden uns freundlicherweise vom Betreiber der Biogasanlage^[5] zur Verfügung gestellt:

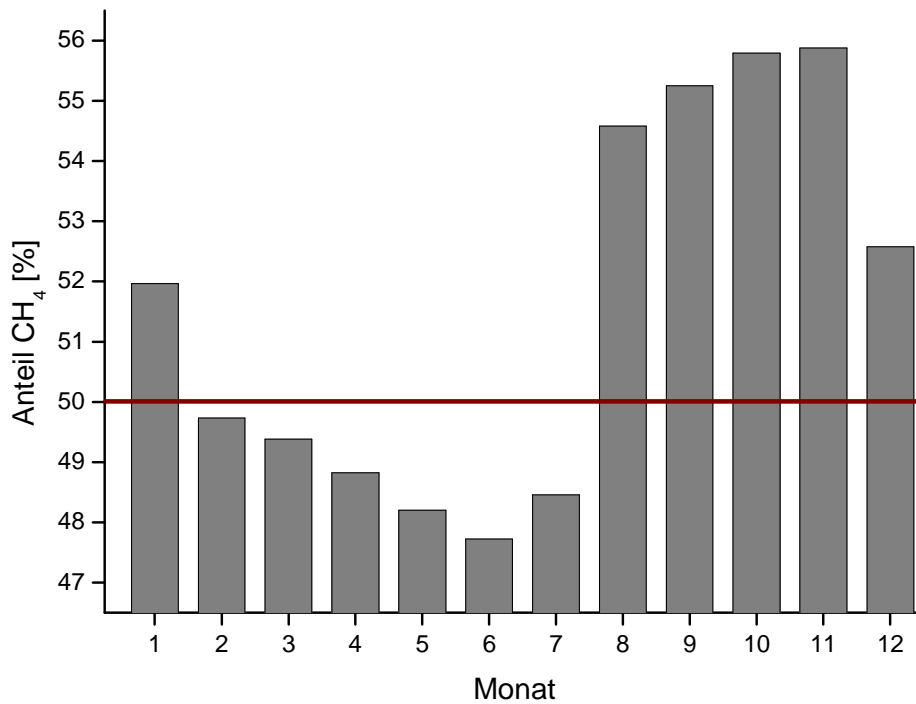


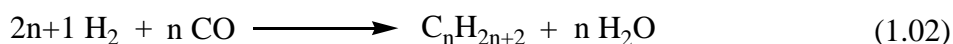
Abb. I-4: Methananteil des Biogases, das im Blockheizkraftwerk der Bioenergie Peine GmbH im Jahr 2009 zur Energiegewinnung eingesetzt wurde.

Es sind deutlich Schwankungen des Methananteils von Monat zu Monat zu erkennen; im Juni 2009 wurde ein minimaler Methanteil von 48% verzeichnet, während das methanreichste Biogas im November 2009 eingesetzt wurde (56%). Wird Biogas direkt als Edukt eingesetzt, muss dieser Nachteil durch ein möglichst flexibles Verfahren ausgeglichen werden können, da ein inkonstanter Eduktgasstrom zwangsläufig zu verschiedenen Zusammensetzungen des Produkts führt. In den experimentellen Aufbau musste also ein Gasregelsystem integriert werden, durch das verschiedene Mischungen aus CH₄ und CO₂ in den Reaktor geleitet werden kann. Zusätzlich kommen verschiedene Mass-Flow-Controller (MFC) zum Einsatz. So ist es möglich die Produktausbeuten zu analysieren, wenn verschiedene Eduktgasmischungen eingesetzt werden.

Die Analyse des gasförmigen Produktstromes zeigt, dass hauptsächlich molekularer Wasserstoff und Kohlenmonoxid produziert werden. Als Nebenprodukte fallen verschiedene Kohlenwasserstoffe an, darunter Ethan, Ethen und Ethin, sowie die sauerstoffhaltigen Spezies, Methanol und Formaldehyd. Es gilt die Bruttoreaktionsgleichung 1.01:



Die Mischung aus H_2 und CO wird in der Industrie in großen Mengen verwendet und ist als Synthesegas bekannt. Synthesegas kann durch die Fischer-Tropsch-Synthese zu synthetischem Benzin veredelt werden:



Um alle identifizierten Produkte quantitativ erfassen zu können, muss also ein Detektionssystem geschaffen werden, durch das ein sehr breites Spektrum von Substanzklassen detektiert und schließlich quantifiziert werden kann. Da sich die Gaschromatographie als unzuverlässig bei der Analyse von Formaldehyd erwiesen hat, wurden ein Fouriertransform-Infrarot-Spektrometer (FTIR) und ein Quadropol-Massenspektrometer (QMS) miteinander gekoppelt. Die Synergie dieser Methoden erlaubt die quantitative Erfassung aller anfallenden Produkte (siehe III.2 S.38). Der Aufbau wurde so konzipiert, dass sogenanntes Onlinemonitoring möglich ist. Dieses Detektionssystem erlaubt es alle Produktkomponenten ständig zu überwachen.

Die Rohdaten der eingesetzten Geräte müssen verwertbare analytische Daten liefern. Durch die Kalibrierung der Geräte auf die Einzelsubstanzen (IV.1 S.43) können aus den experimentellen Rohdaten die anfallenden Produktströme direkt ermittelt und abschließend diskutiert werden.

Nach der Fertigstellung des experimentellen Aufbaus und der Durchführung der Kalibrierungen beginnt die eigentliche Forschungsarbeit. Diese Arbeit gliedert sich in zwei große Unterpunkte: Niederdruck- (1) und Atmosphärendruckplasma (2).

Im ersten Versuchsteil wird der Einfluss der Leistung, durch die das Plasma erzeugt wird, auf die Produktverteilung untersucht. Alle anderen Parameter werden konstant gehalten. Die eingesetzte Gasmischung besteht aus 3% Methan, 2% Kohlendioxid und 95% Helium. Die gewählte Gasmischung entspricht einer verdünnten 60% CH_4 und 40% CO_2 Biogasmischung und stellt somit die Durchschnittszusammensetzung des Biogases dar. Die Untersuchungen werden im Niederdruckbereich bei einem Arbeitsdruck von 100 mbar durchgeführt. Die Behandlungszeit (BHZ) der Gasmischung beträgt lediglich 50 ms.

Zusätzlich wird der Reaktor unter diesen Bedingungen homogen und heterogen betrieben und die erhaltenen Produktströme miteinander verglichen. Die heterogene Betriebsweise wurde mittels eines in die Plasmazone expandierten, pulverförmigen Katalysators realisiert (Wirbelschichtreaktor). Der Vorteil dieser Konfiguration ist, dass Intermediate und Edukte zusammen mit dem Katalysator vorliegen und reagieren können. Des Weiteren wurde der

Katalysator durch ein spezielles Heizsystem auf eine Maximaltemperatur von 250°C gebracht und so stark erhitzt in die Plasmazone expandiert. Auf diese Weise werden zwei verschiedenen Katalysatoren untersucht ($\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$). In Kapitel VI.1 S.92 können die Ergebnisse dieses Experimentes eingesehen werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden die Ergebnisse präsentiert, die unter Atmosphärendruckbedingungen erzielt werden. Das Betreiben von Reaktoren bei Atmosphärendruck hat ein großes wirtschaftliches Potential. Der Eduktgasstrom verschiedener biogasähnlicher Mischungen wird untersucht und charakterisiert. Der Gasstrom setzt sich aus den Einzelkomponenten Methan, Kohlendioxid und Helium zusammen. Die Gasmischungen werden ebenfalls mit Helium verdünnt (Gesamtanteil des Heliums beträgt 97.5%). Die Summe der Anteile der Edukte CH_4 und CO_2 liegt bei den vorgestellten Experimenten bei 2.5%. Es werden 11 Gasmischungen bei einer Behandlungszeit von 50 ms untersucht und miteinander verglichen (siehe V.1 S.84 Tab V-1). Sieben der Gasmischungen entsprechen einer verdünnten Biogasmischung. Dies soll zeigen, wie stark der Produktstrom vom eingesetzten Edukt abhängig ist. Die Produktanalyse ergibt, dass die Zusammensetzung des Synthesegases fast ausschließlich von der Gasmischung abhängt und weitgehend leistungsunabhängig ist. Um die Auswirkung eines katalytischen Festbettes zu testen, wird der Reaktor durch einen Quarzglaskatalysator erweitert. Der Afterglow des Plasmas zielt direkt auf das Quarzglas, wodurch weitere Reaktionen auf der katalytischen Oberfläche eingeleitet werden können. Schließlich wird eine Gasmischung bestehend aus 1.65% CH_4 und 0.85% CO_2 herausgegriffen. Diese Gasmischung entspricht einer unverdünnten Biogaszusammensetzung aus 66% Methan und 34% Kohlendioxid. Es wird der Einfluss durch verschiedene Behandlungszeiten auf die Produktzusammensetzung untersucht (siehe VI.3 S.117). Dies erfolgt durch eine Verringerung des Volumenstroms des Gases. Auf diese Weise ist es gelungen einen signifikanten Einfluss auf die Zusammensetzung des Synthesegases zu nehmen, da in der Industrie hierfür eine Zusammensetzung des Synthesegases (H_2/CO) von 1.7 benötigt wird. Es ist also wünschenswert, dass trotz eines inkonstanten Eduktes (wie Biogas) diese Zusammensetzung aufrechterhalten werden kann.

Durch die flexible Betriebsweise einer derartigen Reaktorkonfiguration kann ein entscheidender Einfluss auf die Produktverteilung ausgeübt werden. Trotz einer inkonstanten Zusammensetzung des Eduktgases kann durch eine kontrollierte Variation der Leistung und/oder der Behandlungszeit bzw. durch den Einsatz von Katalysatoren eine einheitliche Zusammensetzung des Synthesegases erreicht werden.

II. Plasmachemie

An dieser Stelle werden die Grundlagen der Plasmachemie erläutert. Der theoretische Hintergrund ist in vier Teile gegliedert:

In Kapitel II.1 finden sich einleitende Worte zum Themenkomplex der Gasentladungen. II.2 befasst sich mit den Elektronen, welche die plasmachemischen Reaktionen initiieren. Kapitel II.3 behandelt den Strom/Spannungsverlauf einer Gasentladung und die daraus resultierenden Entladungsformen. Die Zündvoraussetzungen in einer DBE, sowie der Mechanismus der Filamentbildung wird schließlich in Kapitel II.4 beschrieben.

II.1. Einleitung

Als Plasma wird ein ganz oder teilweise ionisiertes Gas bezeichnet, welches aus makroskopischer Sicht elektrisch neutral ist. Aus mikroskopischer Sicht existieren hingegen sehr viele freie Ladungsträger, welche die Eigenschaften des Plasmas im Wesentlichen bestimmen.

Das bekannteste natürliche Plasma ist die Sonne. Unter den dort herrschenden extremen Bedingungen sind alle Teilchen im Plasma ionisiert. Der Ionisierungsgrad beträgt nahezu 1 (siehe Gl (2.01)). Eine weitere hochionisierte Plasmaquelle ist die Lichtbogenentladung; sie kann als natürliches Phänomen in Form eines Blitzschlages beobachtet werden. Plasmen mit so hohen Ionisierungsgraden werden als thermisches Gleichgewicht oder auch heiße Plasmen bezeichnet. Ihre Temperatur beträgt normalerweise mehrere 1.000 K bis hin zu 50.000 K. Es gibt ein sehr großes Spektrum für die Anwendung von thermischen Plasmen, die vom Lichtbogenschweißen bis hin zur Fusionsforschung reichen.

Mildere Bedingungen herrschen in nicht-thermischen Plasmen vor. Sie werden im Allgemeinen auch als Nichtgleichgewicht oder auch kalte Plasmen bezeichnet. Die Ionisierungsgrade unter solchen Systembedingungen liegen weit unter 1. Dieses Plasma ist in der Regel nur im Niederdruckbereich stabil, eine Ausnahme bietet die in dieser Arbeit eingesetzte DBE^[34]. Die Energie von nicht thermischen Plasmen wird fast ausschließlich von den Elektronen getragen, deren Temperatur typischerweise im Bereich von 10.000 K bis 100.000 K liegt (siehe I).

Die schnellen Elektronen können ihre Energie aufgrund des Masseunterschiedes nur schwer an die Neutralgasteilchen abgeben. Die Temperatur der Neutralgasteilchen liegt daher im Bereich der Umgebungstemperatur.

Die Größenordnung der Gesamttemperatur beträgt nur wenige 100 K. Als typische Anwendung seien hier das Plasmaätzen (CDE) und die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PACVD) genannt.

Die wesentlichen Kenngrößen von Plasmen sind die Teilchenzahlen in einem bestimmten Volumenelement. Es werden drei verschiedene Arten von Teilchen definiert^[32]:

- Anzahl der Ionen n_i
- Anzahl der Elektronen n_e
- Anzahl der Neutralgasteilchen n_0

Der Ionisierungsgrad ist definiert als:

$$x = \frac{n_i}{n_0 + n_i}, \quad (2.01)$$

Der Nenner entspricht der ursprünglichen Gesamtzahl aller Teilchen, wobei stellvertretend n_i oder n_e in den Nenner einfließen können. Der Zähler steht für die existierenden Ladungspaare und kann ebenso durch n_i oder n_e dargestellt werden. Die Einheit von n_e , n_i und n_0 ist in der Regel $1/\text{m}^3$ oder $1/\text{cm}^3$. Der Ionisierungsgrad ist auch in normaler Atmosphäre ungleich null. In einem nicht vollständig isolierten System werden durch äußere Einflüsse, wie Höhenstrahlung und natürliche Radioaktivität, ständig Neutralgasteilchen ionisiert. Es ist von etwa zweitausend Ladungspaaren pro Kubikzentimeter Luft auszugehen, was einem Ionisierungsgrad von ca. $x \sim 10^{-16}$ entspricht. Dieser Effekt wird Hintergrundionisation genannt und spielt im ersten Teil des Strom/Spannungs-Diagramms eine wesentliche Rolle (siehe II.3.a S.18).

Ist der Ionisationsgrad sehr klein, können Stoßprozesse zwischen den geladenen Teilchen vernachlässigt werden. Da zu jedem Kation ein Elektron im System existiert, ist das Plasma aus makroskopischer Sichtweise ladungsneutral. Dieser Zustand wird als Quasineutralität des Plasmas bezeichnet.

II.2. Elektronen im Plasma

An dieser Stelle sind die wichtigsten physikalischen Grundlagen und Kräfte zusammengefasst, die speziell die Elektronen im Plasma betreffen. Dies schließt ihre Bewegung, die Geschwindigkeitsverteilung und die Stöße zwischen ihnen und anderen Teilchen mit ein.

II.2.a. Bewegung von Punktladungen in elektrischen Feldern

In einem homogenen elektrischen Feld wirkt auf eine Punktmasse mit der Ladung q die Kraft $q \cdot E$ (Coulombgesetz)^[33]. Das geladene Probeteilchen erfährt eine Beschleunigung in Richtung der Elektrode mit der entgegengesetzten Ladung von:

$$a = \frac{q}{m} \cdot E \quad (2.02)$$

Im einfachsten Fall wird das elektrische Feld durch einen Plattenkondensator erzeugt (siehe II.3 Entladungsformen). Werden die Randeffekte vernachlässigt, so ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen dem Plattenabstand und der angelegten Spannung^[33]:

$$E = \frac{U}{d} \quad (2.03)$$

Die Endgeschwindigkeit eines Probeteilchens unter stoßfreien Bedingungen ergibt sich aus den Grundgleichungen der Bewegung, was schließlich zu Gleichung (2.04) führt.

$$v_2 = \sqrt{\frac{2 \cdot e \cdot E \cdot d}{m}} \quad (2.04)$$

Die kinetische Energie eines Elektrons zum Zeitpunkt t führt zu:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 = e \cdot E \cdot d \quad (2.05)$$

Aus der mittleren kinetischen Energie lässt sich nun die Temperatur der Elektronen berechnen:

$$\overline{E}_{kin} = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T \quad (2.06)$$

Die mittlere Elektronenenergie in einer DBE liegt in der Größenordnung 1-10 eV^[29], was ungefähr 10.000 -100.000 K entspricht (1 eV ~ 11.600 K).

II.2.b. Temperatur der Elektronen

In einem kalten oder nicht-thermischen Plasma befinden sich die Elektronen mit den Ionen und Neutralgastteilchen nicht im thermischen Gleichgewicht. Somit wird die kinetische Energie dieser Plasmen fast ausschließlich von den Elektronen getragen. Die Elektronentemperatur in nicht-thermischen Plasmen kann mehrere 10.000 K annehmen: Die schwereren Teilchen hingegen nur wenige 100 K. Durch diese Gegebenheiten können Reaktionen, die bei geringen Temperaturen nur schlecht, oder gar nicht ablaufen, durch Elektronenstöße aktiviert werden. So ist es möglich, hitzeempfindliche Komponenten

schonend zur Reaktion zu bringen, ohne sie großen Temperaturbelastungen auszusetzen. Auf die maximale Temperatur der Elektronen kann durch den Zusammenhang^[33]

$$T = \frac{2}{3} \cdot \frac{e \cdot U}{k} \quad (2.07)$$

geschlossen werden.

II.2.c. Mittlere freie Weglänge

Um chemische Reaktionen einleiten zu können, müssen die Elektronen eine gewisse Mindestenergie überschreiten. Dafür müssen sie eine Beschleunigungsstrecke zurücklegen, ohne durch Stöße mit Molekülen oder Atomen ihre Energie vorzeitig zu verlieren. Je stärker das angelegte elektrische Feld (EF) ist, desto kürzer kann diese Strecke sein (siehe oben). Die mittlere freie Weglänge λ in einem Probegefäß wird durch die Gleichung (2.08) beschrieben:

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{z} = \frac{k \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \sigma \cdot p} \quad (2.08)$$

Wobei σ hier die Grundfläche eines Kreiszylinders darstellt und den Stoßquerschnitt repräsentiert. Die mittlere freie Weglänge in Luft beträgt unter Standardbedingungen ca. 68 nm, wobei die Teilchenzahl einen Wert von etwa $2.7 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$ annimmt. Durch Reduzierung des Gasdrucks kann die mittlere freie Weglänge fast beliebig erhöht werden. Wird sie zu groß, kollidieren die Elektronen innerhalb der Gefäßdimension schließlich überhaupt nicht mehr (siehe II.4.b S.24).

II.2.d. Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen nach Maxwell-Boltzmann

Plasmen sind dynamische Zustände, bei denen die Teilchen keine einheitlichen Geschwindigkeiten haben. Befinden sich die betrachteten Teilchen (hier die Elektronen untereinander) im thermischen Gleichgewicht, so kann die Geschwindigkeitsverteilung gemäß der Maxwell-Boltzmann-Verteilung berechnet werden:

$$\frac{dn}{n} = 4 \cdot \pi \cdot \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot \exp\left(-\frac{Mv^2}{2RT} \right) dv \quad (2.09)$$

Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung gibt die Wahrscheinlichkeit einer Geschwindigkeit v eines Teilchens n in Abhängigkeit von der Temperatur T an und spiegelt somit die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Teilchen einer bestimmten Geschwindigkeit wider. Mit steigender Temperatur verschiebt sich die Maxwellverteilung aufgrund der abfallenden Exponentialfunktion (nach rechts und wird flacher) (Abb. II-1).

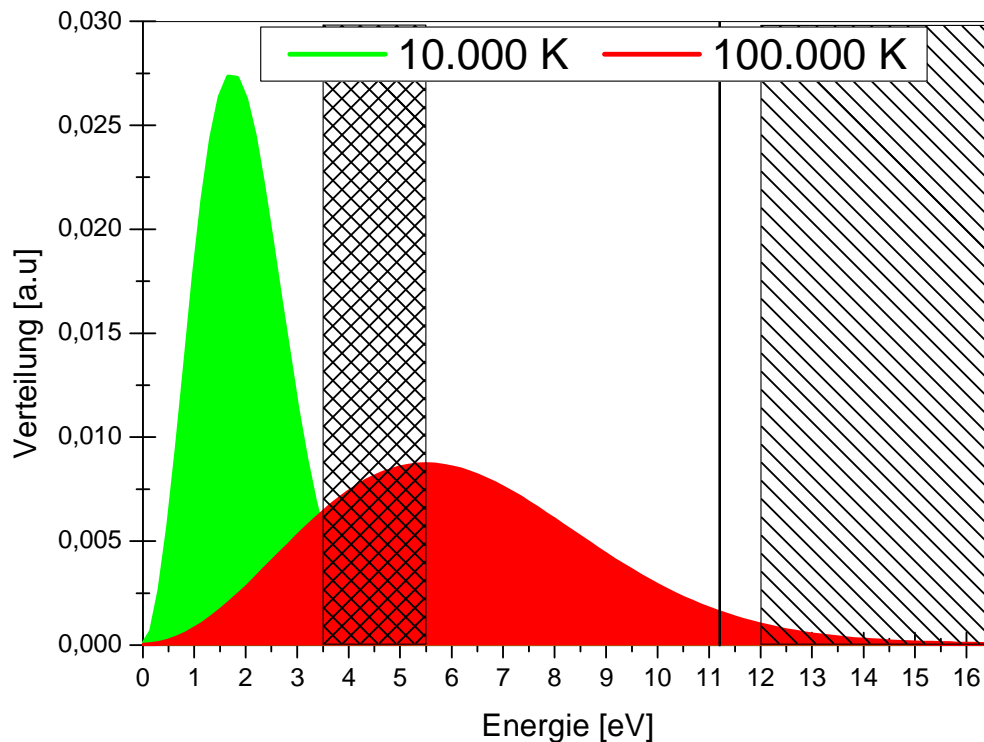


Abb. II-1: Maxwell-Boltzmann-Verteilung definiert eine mittlere Elektronentemperatur einer DBE für 10.000 K und 100.000 K. Der linke schraffierte Bereich zwischen 3.5 eV und 5.5 eV stellt den Bereich der Dissoziationsenergien der Spezies dar, die in diesem Experiment beobachtet werden.

Die Fläche unter der Kurve bleibt dabei konstant. Wird sie auf Elektronen angewendet, so kann sich die Wahrscheinlichkeit von Stößen, die eine Ionisierung auslösen können abgeschätzt werden^[7]. Wird nur ein schwaches EF angelegt, so resultiert eine sehr geringe mittlere Temperatur der Elektronen (grüne Verteilung). Es werden praktisch keine Dissoziationen stattfinden. Steigt die Temperatur der Elektronen durch Vergrößerung des EFs, so finden neben Dissoziationen auch Ionisierungen statt (rechter schraffierter Bereich). Die schwarze Linie bei 11.16 eV stellt die Dissoziationsenergie des CO-Moleküls dar. Sie wird für die Diskussion der Ergebnisse benötigt und wird dort wieder aufgegriffen (siehe Kapitel V S.89).

II.2.e. Stöße zwischen Elektronen und Atomen oder Molekülen

Haben die Elektronen die geforderte Mindestenergie, so können sie durch Stöße Dissoziation und Ionisation von Atomen und Molekülen einleiten. Es wird zwischen zwei Stoßtypen unterschieden:

- Elastischer Stoß
- Inelastischer Stoß

Elastische Stöße übertragen ausschließlich kinetische Energie. Ein klassisches Beispiel sind zwei zusammenstoßende Billardkugeln. Die Summe der kinetischen Energie bleibt nach dem Energieerhalt konstant. Bei unelastischen Stößen wird ein Teil der kinetischen Energie in Verformungsarbeit und Wärme umgewandelt. Dadurch wird die innere Energie der Stoßpartner verändert, wobei der Energieerhaltungssatz natürlich eingehalten wird. Auf molekularer Ebene verursacht ein unelastischer Stoß meistens eine Rotations- und/oder eine Schwingungsanregung. Ein bereits angeregtes Teilchen kann weiter angeregt werden und erreicht so noch höhere Zustände. Der grundlegende Vorgang im Volumen einer Gasentladung ist der Stoß von einem freien Elektron e^- mit einem Atom A oder Molekül. Hat das Elektron genügend Energie, so kann es das Atom bzw. das Molekül ionisieren:



Stößt ein Elektron mit einem Molekül A-B, so kann dieses angeregt und bei ausreichender innerer Energie schließlich dissoziiert werden:



Die Dissoziationsenergie ist erheblich geringer als die Ionisationsenergie (siehe Abb. II-1 S.11 oder Kapitel V S.89) und ist deshalb unter den hier geschilderten Bedingungen der bevorzugte Prozess.

II.3. Entladungsformen

Um eine elektrische Gasentladung im Niederdruckbereich erzeugen zu können, muss ein evakuierbares Gefäß mit einer Anode und einer Kathode ausgerüstet werden^[32]. Der prinzipielle Aufbau entspricht dem eines einfachen Plattenkondensators.

Die Stärke des elektrischen Feldes ist abhängig von der Anzahl der Elektronen, die sich auf den Kondensatorplatten befinden (Ladung Q), der Fläche der Kondensatorplatten, sowie der Materialkomponente ϵ_r des Stoffes zwischen den Kondensatorplatten (z.B. ϵ_r Luft: 1,00059):

$$E = \frac{Q}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot A} \quad (2.12)$$

Der Quotient aus der Ladung Q und der Fläche der Kondensatorplatten A ergibt die Flächenladungsdichte σ (siehe Gleichung (2.14)). Zwischen den Kondensatorplatten wird durch das Anlegen eines EFs schließlich ein Stromfluss gemessen, der abhängig von der anliegenden Spannung bzw. Leistung ist. Daraus folgt, dass der Gasraum zwischen den Kondensatorplatten wie ein variabler Widerstand behandelt werden kann. Der Widerstand einer solchen Schaltung führt zu

$$R = \frac{U}{I} = \frac{P}{I^2} \quad (2.13)$$

Wird der Stromfluss in Abhängigkeit von der Spannung gemessen, so ergibt sich der in Abb. II-2 dargestellte Verlauf:

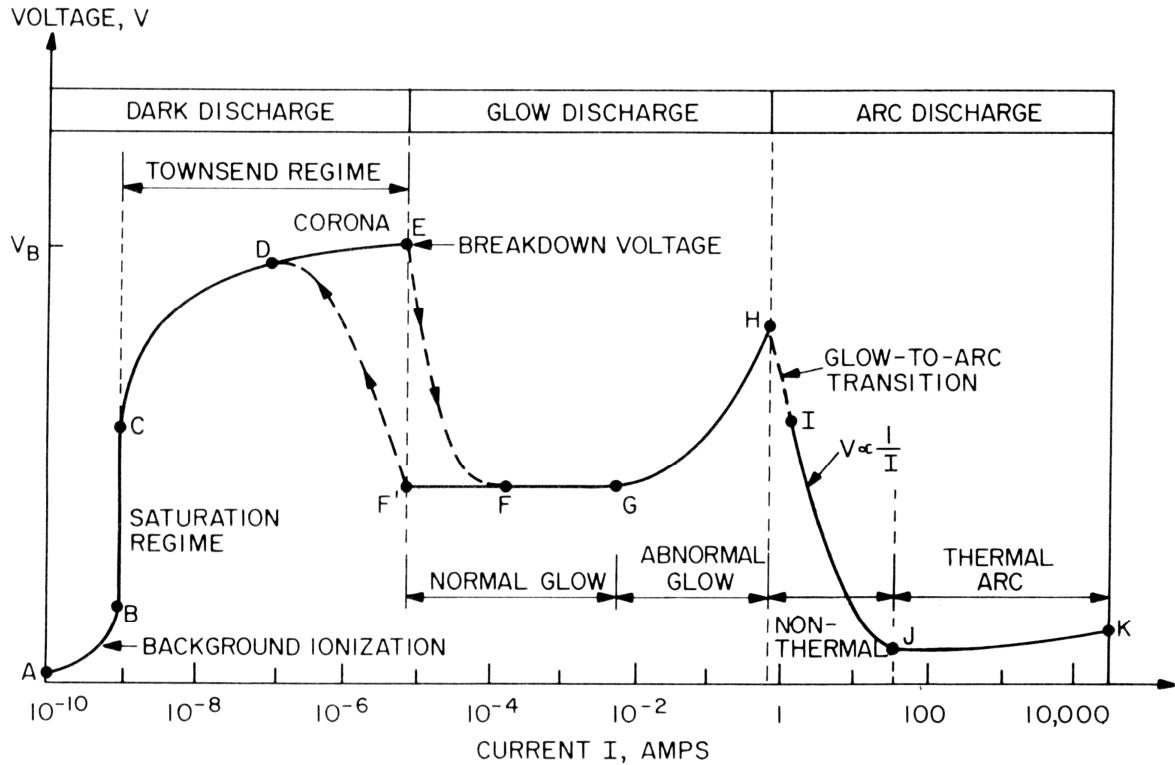


Abb. II-2: Strom/Spannungsverlauf einer Gleichspannungsentladung

Der Strom/Spannungsverlauf kann in verschiedene Bereiche unterteilt werden. Diese sind in Tab. II-1 zusammengefasst:

Tab. II-1: Bereiche der Entladungsformen des in Abb. II-2 dargestellten Verlaufes.

A→B	Hintergrundionisation
B→C	Sättigungsstrom
C→D	Unselbstständige Entladung
E	Zündspannung U_z
F	Brennspannung
A→D	Dunkelentladung
E→G	gewöhnliche Glimmentladung
G→H	abnormale Glimmentladung
H→I	Übergangsbereich Glimm→Bogen
I→∞	Bogenentladung

II.3.a. Hintergrundionisation ($A \rightarrow B$)

Der Bereich von $A \rightarrow B$ ergibt sich aus den postulierten 2.000 freien Ladungsträger pro cm^3 , die durch Hintergrundionisationen gebildet werden (siehe II.1 S.11). Die Ladungsträger befinden sich in einem Ionisations/Rekombinations-Gleichgewicht. Wird eine Spannung an einen Kondensator angelegt, so resultiert daraus ein elektrisches Feld. Die freien Ladungsträger werden durch das Feld beschleunigt (siehe II.2.a) und driften zur entgegengesetzt geladenen Elektrode. Das führt schließlich dazu, dass nicht mehr alle freien Ladungsträger durch Rekombinationsprozesse ausgelöscht werden, da sie an der entgegengesetzt geladenen Elektrode entladen werden, sofern sie diese erreichen. Handelt es sich um Elektronen, fließen diese weiter zum positiven Pol der Spannungsquelle. Daraus resultiert eine Elektronenladung Q , der in Coulomb [C] gemessen wird. Der Stromfluss ist ein Maß für die Anzahl der Elektronen, die über die Kathode abgeflossen sind:

$$1A = 1 \frac{C}{s} = 6.2415065 \cdot 10^{18} \text{ Elektronen pro Sekunde}$$

Durch die Erhöhung der Leistung P der Spannungsquelle erhöht sich die Flächenladungsdichte σ

$$\sigma = \frac{Q}{A} \quad (2.14)$$

der Kondensatorplatten immer weiter. Dies führt nach Gleichung (2.12) zu einer Vergrößerung des elektrischen Feldes und zu immer schnelleren Elektronen. Es erreichen immer mehr Elektronen (Hintergrundionisationen) die Kathode, ohne dass sie durch Rekombination vernichtet werden können. Infolge dessen steigt der Stromfluss immer weiter an. Nach Gl. (2.13) und Abb. II-2 fällt der Widerstand des Gasraumes R_G im Bereich $A \rightarrow B$ immer weiter ab. Dies geschieht so lange, bis alle freien Ladungsträger, die in einem bestimmten Zeitelement gebildet werden, auf die Kathode treffen und abfließen. Daraus geht ein maximaler Stromfluss hervor, der von der senkrechten Linie durch den Bereich $B \rightarrow C$ in Abb. II-2 dargestellt wird. Er resultiert aus dem Maximum der freien Ladungsträger im Gasvolumen: Werden alle auf diese Art entstandenen Elektronen an der Kathode entladen, so stellt diese Schwelle den maximal messbaren Stromfluss dar. Wird die Leistung am Kondensator weiter erhöht, so steigt der Widerstand des Gasraumes nach außen sprunghaft an. Dies geschieht so lange, bis das elektrische Feld groß genug ist, um die Elektronen, die aus den Hintergrundionisationen stammen, soweit zu beschleunigen, dass diese weitere Elektronen durch Elektronenstoßionisation erzeugen können (ab Punkt C).

II.3.b. *Bereich der Zündspannung ($C \rightarrow E$)*

Im Bereich der Zündspannung wird die Energie der Elektronen groß genug, um durch Stöße Neutralgasteilchen ionisieren zu können. Dadurch entstehen Sekundärelektronen, die ebenfalls durch das EF beschleunigt werden. Im zeitlichen Mittel werden jedoch mehr Elektronen neutralisiert als freigesetzt. Der Bereich $C \rightarrow E$ wird auch als unselbstständige Entladung bezeichnet. Der resultierende Stromfluss steigt immer weiter an, bis schließlich genügend freie Ladungsträger erzeugt werden, um eine positive Elektronenbilanz zu erreichen. Der Widerstand des Gasraumes wird in diesem Bereich immer kleiner.

Werden die Sekundärelektronen ebenfalls ausreichend beschleunigt, um wiederum Ionisationen einleiten zu können, führt dies schließlich zu einer lawinenartigen Vermehrung der Elektronen (n_e), die sich im Volumen der Gasentladung befinden. Der Widerstand des Gasraums bricht ein und die unselbstständige Entladung geht in eine selbstständige über; das Plasma ist gezündet. Der gemessene Stromfluss steigt rapide an. Die ersten Leuchterscheinungen (Corona) sind auf der Anode zu erkennen. Die Elektronen haben hier ihre höchste Energie und lösen besonders viele Ionisationen aus. Die Ladungsträgerkonzentration ist in der Nähe der Anode also besonders hoch. Der Bereich der Zündspannung wird durch den Townsend-Mechanismus beschrieben. Er wird in Kapitel II.4.a S.22 genauer beschrieben.

Die Zündspannung U_z ist durch den Punkt E definiert. Es existiert ein Zusammenhang zwischen der Gasart und Ionisationsenergie und dem Produkt aus Abstand d und Gasdruck p , welches eine minimale Zündspannung U_z durchläuft. Diese Gesetzmäßigkeiten sind nach ihrem Entdecker Paschen benannt (Kapitel II.4.b. S.24).

II.3.c. *Glimmentladung ($F \rightarrow G$)*

Ist der Punkt E überschritten, so beginnt das Plasma zu brennen. Der Bereich der Glimmentladung $F \rightarrow G$ ist hinreichend aus der Technik des Alltags bekannt. Sie reichen von rot leuchtenden Neonlampen bis zu den gelb leuchtenden Straßenlaternen, deren Lichtquellen Natriumdampflampen sind. In diesem Bereich wird die Elektronenbilanz positiv, so dass eine lawinenartige Vermehrung der Elektronen n_e einsetzt (II.1 S.11 und II.4 S.22). In diesem Bereich sinkt der Widerstand des Gasraumes kontinuierlich ab. Die Fläche des Plasmas nimmt immer weiter zu, bis sie schließlich ihr Maximum erreicht. Vereinfacht dargestellt ist es also leichter ein Elektron von der einen Kondensatorplatte zur anderen wandern zu lassen, als die Flächenladungsdichte auf der negativ geladenen Elektrode zu vergrößern.

Wird die Spannung, die an den Kondensatorplatten anliegt, weiter erhöht, so beginnt ab dem Punkt G die abnormale Glimmentladung. Sie ist charakterisiert durch eine starke Erwärmung der Elektroden, die aus einem ständigen Beschuss mit Ionen und teilweise auch den Elektronen resultiert. Werden die Elektroden heiß genug, so werden schließlich thermische Elektronen emittiert (siehe V.3 S.87). Als Folge dieser weiteren Elektronenquelle kann die Glimmentladung in eine Bogenentladung übergehen (Übergang zwischen Punkt G→H siehe unten). Die Glimmentladung ist ein typisches nicht-thermisches Plasma mit Ionisierungsgraden in der Größenordnung von etwa $10^{-7[32]}$. Glimmentladungen sind in der Regel nur im Niederdruckbereich stabil, was zu einem hohen Kostenaufwand im industriellen Maßstab führt. Wird der Gasdruck sehr hoch gewählt, so ist das Aufrechterhalten einer Glimmentladung nicht mehr möglich. Je höher der gewählte Druck der Gasentladung, desto besser ist die Ausbildung eines thermischen Gleichgewichts aller Teilchen; dies führt schließlich zu einem thermischen Plasma. Der spezielle Aufbau eines DBE-Reaktors unterbindet diesen Prozess jedoch (siehe II.4.c S.25).

II.3.d. *Abnormale Glimmentladung (G→H)*

Erreicht die Plasmafläche ihr Maximum, setzt die abnormale Glimmentladung ein. Hier nimmt der Widerstand des Gasraumes wieder zu; es fließen mehr Elektronen auf die Anode als abfließen können.

In diesem Bereich treffen genügend Kationen auf die Elektrode, so dass diese signifikant erhitzt wird. Da die Kapazität eines Kondensators stark von seiner Temperatur abhängig sein kann, kann diese durch diesen Effekt stark beeinflusst werden. Die Kapazität sinkt durch die Vergrößerung der Temperatur, was zu einer Vergrößerung der angelegten Spannung, bei gleicher Ladung auf den Kondensatorplatten führt (siehe Gl. 2.14)

II.3.e. *Bogenentladung (H→∞)*

Eine Glimmentladung geht in einen Lichtbogen über, wenn die Temperatur der Elektroden sehr groß wird. Dieses geschieht entweder durch ionisierte Teilchen, die auf die Kathode auftreffen, oder durch ohmisches Erhitzen durch die angelegte Leistung. Durch Überschreiten der Austrittsarbeit (Photoeffekt)

$$E_{kin(El)} = h \cdot \nu - W_{Austritt} \quad (2.15)$$

werden von der Kathode sehr energiereiche Elektronen emittiert und können neue plasma-chemische Prozesse einleiten (H→I). Im Bereich I→∞ entsteht schließlich ein Lichtbogen.

Der Hauptunterschied zu einer Glimmentladung sind die wesentlich größeren Entladungsströme, die nach oben hin fast keine Grenzen mehr haben. Ferner gibt es keine gleichmäßig leuchtende Fläche mehr, sondern einen Brennfleck, der auf den Elektroden hin und her wandert. Der Brennfleck entwickelt eine so große Hitze, dass das Elektrodenmaterial zu verdampfen beginnt und sich weitere Ladungsträger bilden. Bogenplasmen sind durch einen hohen Stromfluss bei kleiner Spannung charakterisiert.

Diese Art von Plasmen wird z.B. beim Lichtbogenschweißen eingesetzt. Sie benötigen Drücke jenseits der 100 mbar, da ansonsten nicht genügend geladene Intermediate gebildet werden können, um die Kathode ausreichend zu erhitzen. Die Temperatur eines Lichtbogens beträgt 5.000 K bis 50.000 K. Der Lichtbogen ist ein typisches Beispiel für ein thermisches Plasma (sehr hohe Ionisierungsgrade).

II.4. DBE Zündvoraussetzung

Schon seit über einem Jahrhundert wird die DBE in der Reaktortechnik erfolgreich eingesetzt. Der erste DBE-Reaktor wurde 1857 von Werner von Siemens eingeführt und machte so eine Ozonherstellung im industriellen Maße möglich (siehe Kapitel I S.2).

Der Dielektrische-Barrierenentladungs (DBE) Reaktor wurde konzipiert, um im Normal- oder Hochdruckbereich mit kalten Plasmen arbeiten zu können. Durch die spezielle Konstruktion eines DBE-Reaktors wird die Entstehung eines Lichtbogens unterdrückt. Um dies zu gewährleisten muss mindestens eine der beiden Elektroden mit einer Schicht aus einem dielektrisch wirkenden Material, wie Glas, Keramik oder Kunststoff, überzogen sein. Abb. II-3 zeigt verschiedene Anordnungen von DBE-Reaktoren^[32,34].

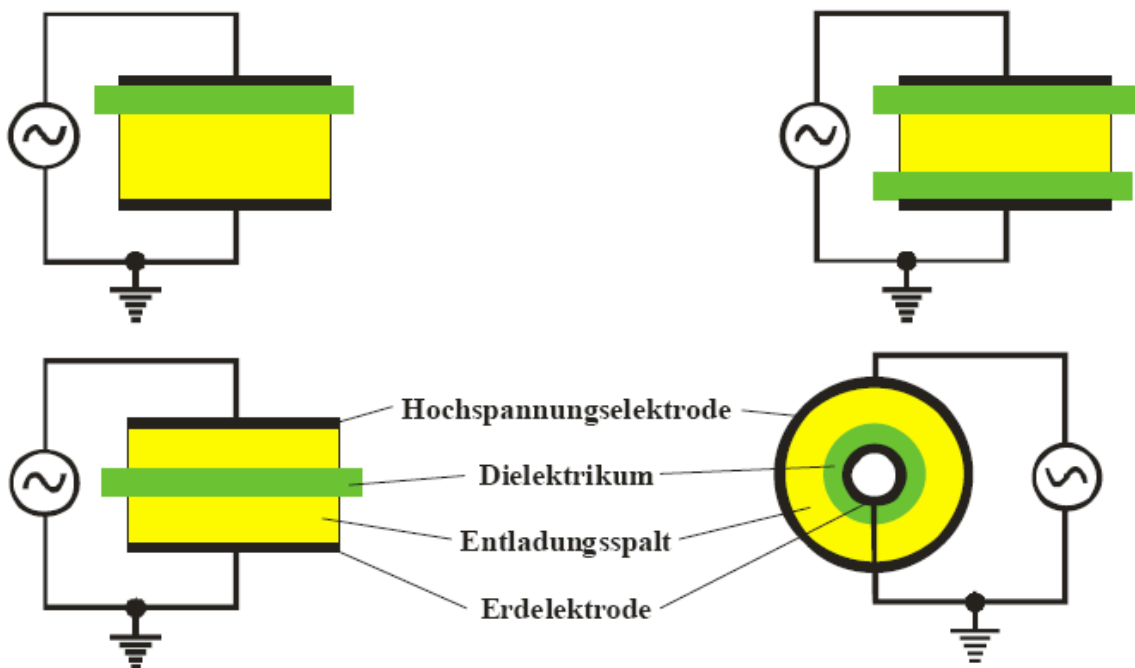


Abb. II-3: Verschiedene Anordnungen einer DBE. Rechts unten ist die Coaxiale DBE-Anordnung abgebildet

In dieser Arbeit wurde ein Coaxial-DBE-Reaktor verwendet, dessen äußere Elektrode aus Glas besteht, welches mit einem leitfähigen Lack beschichtet wurde (siehe Aufbau III.1.a S.33).

II.4.a. Townsendmechanismus

Wie schon in Kapitel II.3.a S.18 erläutert wurde, fließt auch bei schwachen elektrischen Feldern ein kleiner Strom, der auf natürliche Ionisierungsquellen zurückzuführen ist. Wird die

Feldstärke erhöht, erhöht sich auch die Geschwindigkeit und somit die Energie der Elektronen. Ist die Energie der Elektronen ausreichend, können neue Ladungsträger durch Stoßionisation erzeugt werden. Dieses wird durch den Townsend-Mechanismus beschrieben, der durch Gl. (2.16) ausgedrückt wird:

$$N_e = N_{e_0} \exp(\alpha \cdot x) \quad (2.16)$$

Der Townsend-Koeffizient α wird auch als Primärionisationskoeffizient bezeichnet und beschreibt wieviele Ionenpaare ein einzelnes Elektron während einer Flugstrecke von 1 cm erzeugt. Der Wert für α ist von der Gasart abhängig (siehe II.4.b S.24). Zu einer selbsttätigen Entladung kann es nur kommen, wenn genauso viele Elektronen erzeugt, wie vernichtet werden. Es gilt die Bedingung:

$$\gamma \cdot [\exp(\alpha \cdot d) - 1] = 1 \quad (2.17)$$

wobei d der Abstand der Elektroden ist. γ ist der zweite Townsend-Koeffizient, der auch als Sekundärverstärkungskoeffizient bezeichnet wird. Er steht für die Summe aller erzeugten Sekundärelektronen. Sie können z.B. durch thermische Emission aus den Elektrodenoberflächen oder durch Photoionisation entstehen. γ steht also nicht für einen einzelnen Effekt, sondern ist die Summe aller Sekundärelektronenquellen. Im Falle einer Eiselektrode in Luft beträgt $\gamma = 0.020$ ^[35,36]. Abb. II-4 zeigt eine schematische Darstellung einer Mikroentladung^[35] (links) und die Aufnahmen der Filamente (Mikroentladungen) eines dielektrischen Durchschlags^[37].

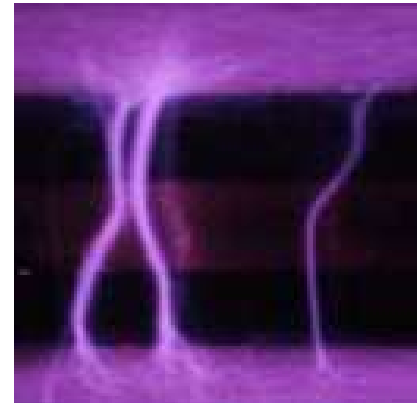
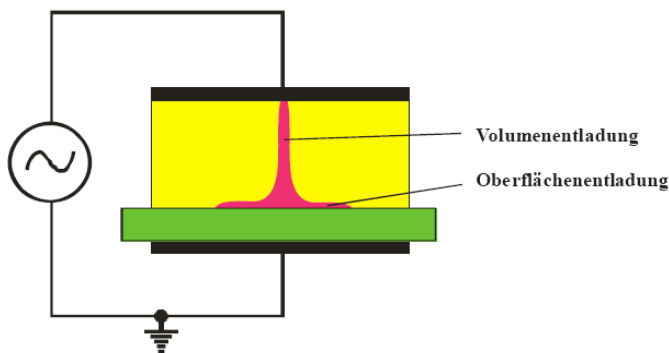


Abb. II-4: Linksseitig ist eine Mikroentladung schematisch dargestellt und rechtsseitig eine Aufnahme^[37]. Die Grüne Fläche stellt das benötigte dielektrische Material dar.

II.4.b. Paschengesetz

Der erste Townsend-Koeffizient ist abhängig von der Gaszusammensetzung des Entladungsvolumens (Gl. (2.17)). Friedrich Paschen entdeckte 1889 eine Abhängigkeit der minimalen Zündspannung U_Z vom Druck p und dem Elektrodenabstand d ^[38]. Wird die Zündspannung in Abhängigkeit vom Produkt $p \cdot d$ untersucht, so ergeben sich nachfolgende Kurven:

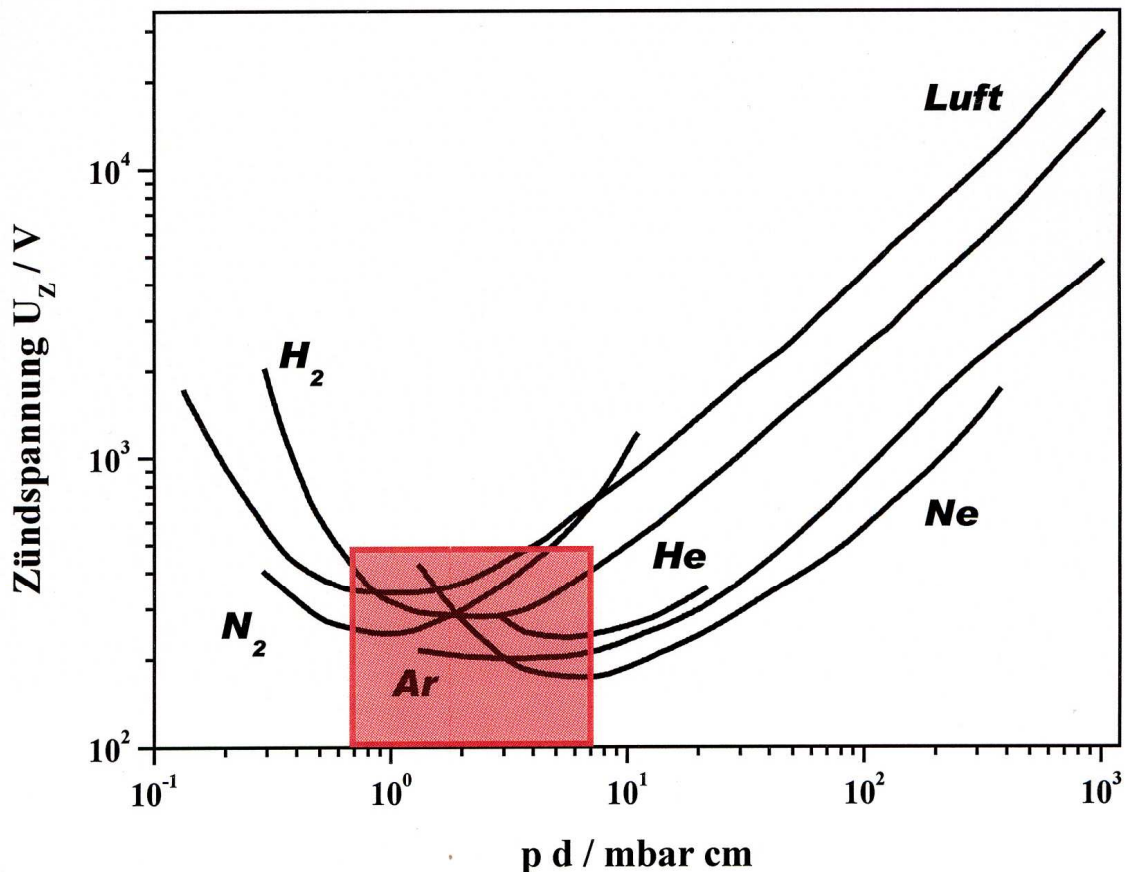


Abb. II-5: Paschenkurve für verschiedene Gase. Es kann deutlich der Bereich der minimalen Zündspannung erkannt werden.

Die Zündung des Plasmas am Punkt U_Z wird durch möglichst kleine Moleküle (wie Helium) begünstigt. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen wird dadurch größer. Des Weiteren wird der Zündpunkt durch Moleküle mit geringen Ionisierungsenergien begünstigt (z.B. Argon). Der Wert für den ersten Townsend-Koeffizienten α (Gl. (2.16)) wird dadurch größer. Der Druck p wirkt sich ebenfalls auf die mittlere freie Weglänge aus. Je höher der Druck, desto geringer wird die mittlere freie Weglänge der Elektronen sein (Gl. (2.08)). Durch große Drücke nimmt also die Stoßwahrscheinlichkeit zwischen Elektronen und Neutralgasteilchen zu. Um hohe Teilchendichten ausgleichen zu können, müssen die Elektronen eine sehr große

Beschleunigung erfahren. Nach Gl. (2.02) erreichen sie schneller die nötige Geschwindigkeit, um Neutralgasteilchen ionisieren zu können, wenn große elektrische Felder zwischen den Kondensatorplatten vorhanden sind. Dies spiegelt sich in einer Erhöhung der Zündspannung wider, die auf der rechten Seite der Paschenkurven gemessen werden kann. Wird der Druck immer weiter erhöht, ist der Betrieb einer Glimmentladung nicht mehr möglich, da sich ein thermisches Gleichgewicht aller Teilchen einstellt.

Bei sehr kleinen Drücken wächst die mittlere freie Weglänge der Elektronen. Ihre mittlere Energie steigt soweit an, dass schließlich jedes Elektron ausreichend schnell ist, um Ionisationen einleiten zu können. Das Ereignis eines Stoßes nimmt aber immer weiter ab; sie kollidieren auf ihrer Flugbahn immer seltener mit Neutralgasteilchen. Es werden schließlich nicht genügend Sekundärelektronen erzeugt, um ein Plasma zünden zu können.

Aus diesen Überlegungen folgt eine optimale Gasart- und Mischungsabhängige Zusammensetzung aus Druck, Spannung und Elektrodenabstand. Die Mindestzündspannung wird durch die Gleichung (2.18) wiedergegeben, die als Paschengesetz bekannt ist.

$$U_z = \frac{B(p \cdot d)}{C + \ln(p \cdot d)} \quad (2.18)$$

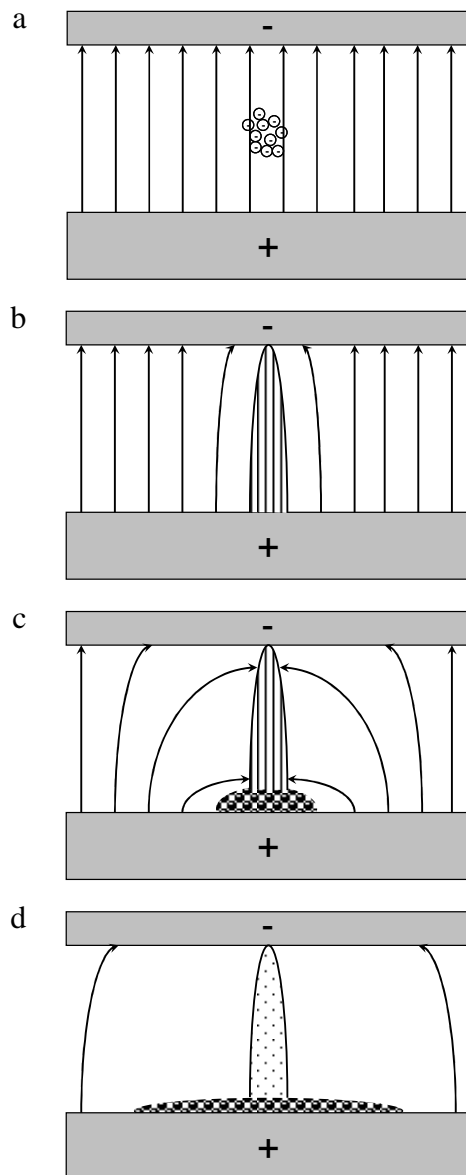
Für die Stoljetow-Konstante B ergibt sich der nachfolgende Zusammenhang:

$$B = \left(\frac{E}{p} \right)_{min} = \left(\frac{U_z}{p \cdot d} \right)_{min} \quad (2.19)$$

II.4.c. Detaillierter Filamentmechanismus der DBE

Um eine Bogenentladung zu unterdrücken, wurde die DBE-Technik entwickelt. Hohe Drücke fördern die Bildung von thermischen Plasmen, da die Stoßzahl zwischen den Teilchen sehr groß wird; die Vermittlung von thermischer Energie wird dadurch begünstigt.

Dafür wird eine oder beide Elektroden mit einer dielektrischen Schicht überzogen (II.4 S.22 im theoretischen Teil oder auch III.1.a S.33 im praktischen Teil), auf der sich die Elektronen ablagern können und das lokale elektrische Feld abschwächen (siehe unten). In einem DBE-Reaktor wird kein homogenes Plasma erzeugt, sondern viele kleine parallel ablaufende Mikroentladungen, die dem so genannten Filamentmechanismus folgen. Abb. II-6.a-d zeigt den schematischen Verlauf einer Mikroentladung:



Ist die Geschwindigkeit der Elektronen groß genug, können diese durch Stöße mit Neutralgasteilchen, andere Elektronen aus diesen herausschlagen. Diese Sekundärelektronen werden wiederum im elektrischen Feld beschleunigt und können ihrerseits weitere Elektronen freisetzen. Dies führt zu einer lawinenartigen Vergrößerung der Elektronenanzahl; es bildet sich ein Elektronenschwarm.

Die leichten Elektronen bewegen sich um ein Vielfaches schneller als die schwereren Ionen. Die Ionen können als ruhend angesehen werden, während sich der Elektronenschwarm Richtung Kathode bewegt, hinterlässt dieser eine Spur von Ionen.

Die Elektronen lagern sich auf der dielektrischen Schicht der Kathode ab, da sie von dort aus nur schwer abtransportiert werden können. An dieser Stelle wird das lokale elektrische Feld mehr und mehr abgeschwächt.

Schließlich wird das elektrische Feld so stark reduziert, dass die Elektronen kaum noch beschleunigt werden. Es können keine weiteren Ionen durch Stoßionisationen entstehen. Die verbliebenen Ionen strömen in Richtung Kathode und die lokale Entladung erlischt schließlich.

Abb. II-6.a-d: Schematische Entwicklung eines Filaments.

In Tab. II-2 sind typische Daten für ein Filament aufgelistet:

Tab. II-2: Zahlenwerte einer typischen Mikroentladung

Dauer	1-100 ns
Radius	10-100 μm
Transportierte Ladung	100-1000 pC
Stromdichte (Filament)	100-1000 A/cm ²
Elektronendichte	10^{18} - 10^{21} m ⁻³
Mittlere Elektronenenergie	1-10 eV (nach Beschaffenheit)
Gastemperatur	Wenige 100 °C

II.4.d. Wechselfeld

Grundvoraussetzung für die Gewährleistung eines Filamentmechanismus ist das Anlegen einer Wechselfeld. In den hier vorgestellten Experimenten wird ein Hochfrequenzgenerator mit einer Frequenz von 13.56 MHz eingesetzt (III.1.b S.36).

Durch das Anlegen einer Wechselfeld erfahren die Ladungsträger keine gleichförmige Beschleunigung mehr, sondern folgen dem angelegten Wechselfeld. Der Townsend-Mechanismus muss wie folgt erweitert werden^[39,40]:

$$E(t) = E_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (2.20)$$

Werden sehr kleine Drücke betrachtet, so können Stoßprozesse im System vernachlässigt werden, um die Bewegung der Teilchen im angelegten Wechselfeld berechnen zu können.

Damit entspricht die kinetische Energie der potentiellen Energie:

$$E_{kin} = E_{pot} \quad (2.21)$$

was schließlich zu Gl. (2.22) führt

$$m \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} = -q \cdot E_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (2.22)$$

Durch eine Integration über t wird die Driftgeschwindigkeit ermittelt:

$$v = -\frac{q \cdot E_0}{m \cdot \omega} \cdot \cos(\omega t) \quad (2.23)$$

Eine zweite Integration führt schließlich zur Auslenkung x:

$$x = -\frac{q \cdot E_0}{m \cdot \omega^2} \cdot \sin(\omega t) \quad (2.24)$$

Bei sehr hohen Schwingungsfrequenzen können die schweren Ionen gegenüber den Elektronen als ruhend betrachtet werden. Aufgrund ihrer Massenträgheit können sie dem elektrischen Feld kaum noch folgen.

Daraus folgt, dass der Stromfluss fast ausschließlich von der Elektronenkonzentration n_e abhängig ist und ergibt sich zu

$$j = v \cdot e \cdot n_e \quad (2.25)$$

Der zum Stromfluss j gehörende Widerstand Z setzt sich aus dem ohmschen Widerstand (Realteil) und der Summe aus kapazitivem und induktivem Widerstand (Imaginärteil) zusammen. Im Falle des hier betrachteten Systems existieren keine induktiven Effekte, so dass sich die zwei Grenzfälle des reinen ohmschen und des reinen kapazitiven Falles ergeben: Wird der Druck soweit reduziert, dass Teilchenstöße vernachlässigt werden können, herrscht wie aus Gleichung (2.20) ersichtlich ist, ein Phasenwinkel ϕ von 90° vor. Dies führt dazu,

dass die sich bewegenden Elektronen im Mittel keine Energie aufnehmen können, was zu einem rein kapazitiven Fall führt.

Wird der Druck hingegen so weit erhöht, dass sich Teilchenstöße bemerkbar machen, so wird die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen stark reduziert. Um dies zu berücksichtigen, wird die Schwingungsgleichung durch einen Reibungsterm erweitert:

$$m \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} + m \cdot \langle v_m \rangle \cdot \frac{dx}{dt} = q \cdot E_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (2.26)$$

Die mittlere Impulsübertragungsfrequenz $\langle v_m \rangle$ ist abhängig von der Gasdichte, dem Impulsübertragungsquerschnitt und von der mittleren Relativgeschwindigkeit der Elektronen. Es ergibt sich

$$\langle v_m \rangle = n_g \cdot \langle v_{rel} \rangle \cdot \sigma_m \quad (2.27)$$

wobei

$$\langle v_{rel} \rangle = \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot \mu}} \quad (2.28)$$

ist.

Der Impulsübertragungsquerschnitt kann durch den leichter zugänglichen Stoßquerschnitt σ ersetzt werden, wodurch Gleichung (2.30) zum so genannten Lorentz-Kollisionsterm wird. Nachdem $\langle v_m \rangle$ durch $\langle v_c \rangle$ ersetzt wurde, kann die Driftgeschwindigkeit und die Auslenkung durch Integration ermittelt werden. Diese ergeben sich zu

$$v_d = \frac{q \cdot E_0 \cdot [v_c \sin(\omega t) - \omega \cos(\omega t)]}{m \cdot (\omega^2 + v_c^2)} \quad (2.29)$$

und

$$x = \frac{q \cdot E_0 \cdot v_c}{m \cdot (\omega^2 + v_c^2)} \cdot \cos(\omega t) - \frac{q \cdot E_0}{m \cdot (\omega^2 + v_c^2)} \cdot \sin(\omega t) \quad (2.30)$$

Wird Gleichung (2.30) Null gesetzt, so ergibt sich

$$x_0 = \frac{q \cdot E_0}{m \cdot \omega \cdot \sqrt{\omega^2 + v_c^2}} \quad (2.31)$$

Da die Elektronen durch Stöße verlangsamt werden, verringert sich der Phasenwinkel auf unter 90°. Durch eine weitere Erhöhung des Drucks nimmt die Stoßhäufigkeit zu, wodurch der Phasenwinkel gegen 0° strebt, was wiederum den zweiten Term der Gleichung (2.30) 0 werden lässt.

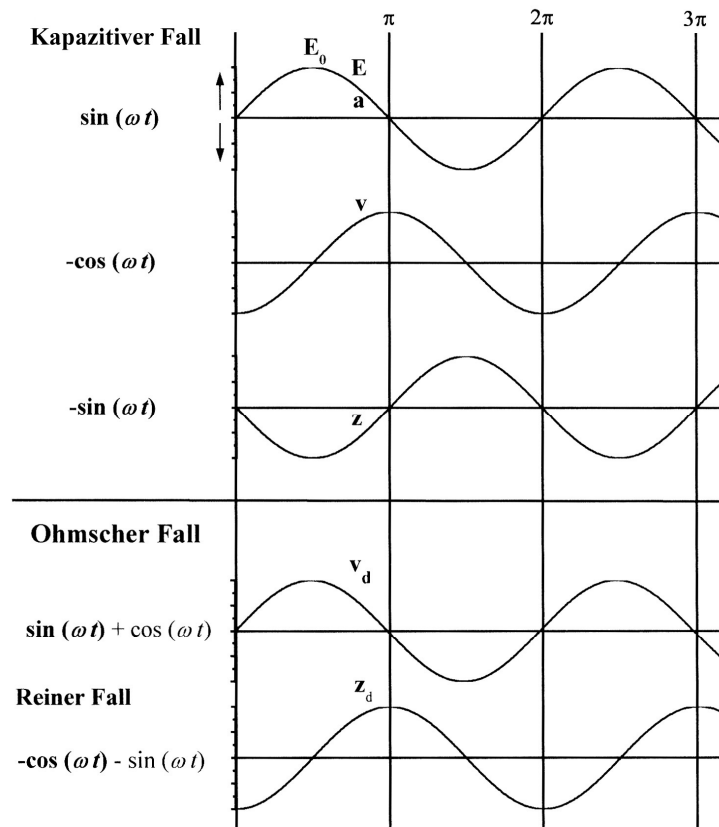


Abb. II-7: Darstellung des kapazitiven und des ohmschen Grenzfalles bei einer Hochfrequenzentladung.

III. Experimenteller Aufbau

An dieser Stelle wird der experimentelle Aufbau detailliert vorgestellt, der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurde.

An den experimentellen Aufbau werden zwei große Anforderungen gestellt:

1. Betrieb eines DBE-Reaktors der verschiedene Gasmischungen umsetzen kann
2. Quantitative Erfassung der Produkt- und Eduktgasströme

Wie bereits in der Einleitung erläutert wurde, werden als Hauptprodukte der plasmachemischen Reaktion hauptsächlich molekularer Wasserstoff und Kohlenmonoxid freigesetzt. Durch die Kombination eines Fouriertransformation-Infrarot-Spektrometer (FTIR) und eines Quadropol-Massenspektrometer (QMS) können nicht nur die beiden Hauptprodukte quantifiziert werden, sondern ebenso 5 weitere Nebenprodukte (Ethan, Ethen und Ethin, Methanol und Formaldehyd) und die Edukte (Methan und Kohlendioxid).

Des Weiteren ist Biogas ein allgemein gehaltener Begriff einer Mischung aus Methan (40-70%) und Kohlendioxid (30-60%). Daher ist es unabdingbar, dass durch den Aufbau verschiedene Gasmischungen untersucht werden können.

Der experimentelle Aufbau ist in Abb. III-1 schematisch dargestellt. Zur besseren Übersicht kann der Aufbau in zwei Untergruppen aufgeteilt werden, die nachfolgende Gerätschaften beinhalten:

1. Plasmabereich und Erzeugung (100 mbar bzw. Atmosphärendruck)
 - a. Strömungsrohr-Reaktor mit eingekoppeltem Plasma
 - b. Generator (13.56 MHz) und Anpassungsnetzwerk
 - c. Gasflusssystem bestehend aus 3 Massenflussregler (Mass-Flow-Controller)
 - d. Temperaturmessung durch ein Thermoelement oder ein PT-100
 - e. Katalysatorheizung (nicht illustriert)
 - f. Optisches Emissionsspektrometer (nicht illustriert)
2. Detektionszone zur Gasanalyse (100 mbar)
 - a. Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer mit Multipasscell
 - b. Quadropol-Massenspektrometer
 - c. Vakuumsystem und Druckmessung

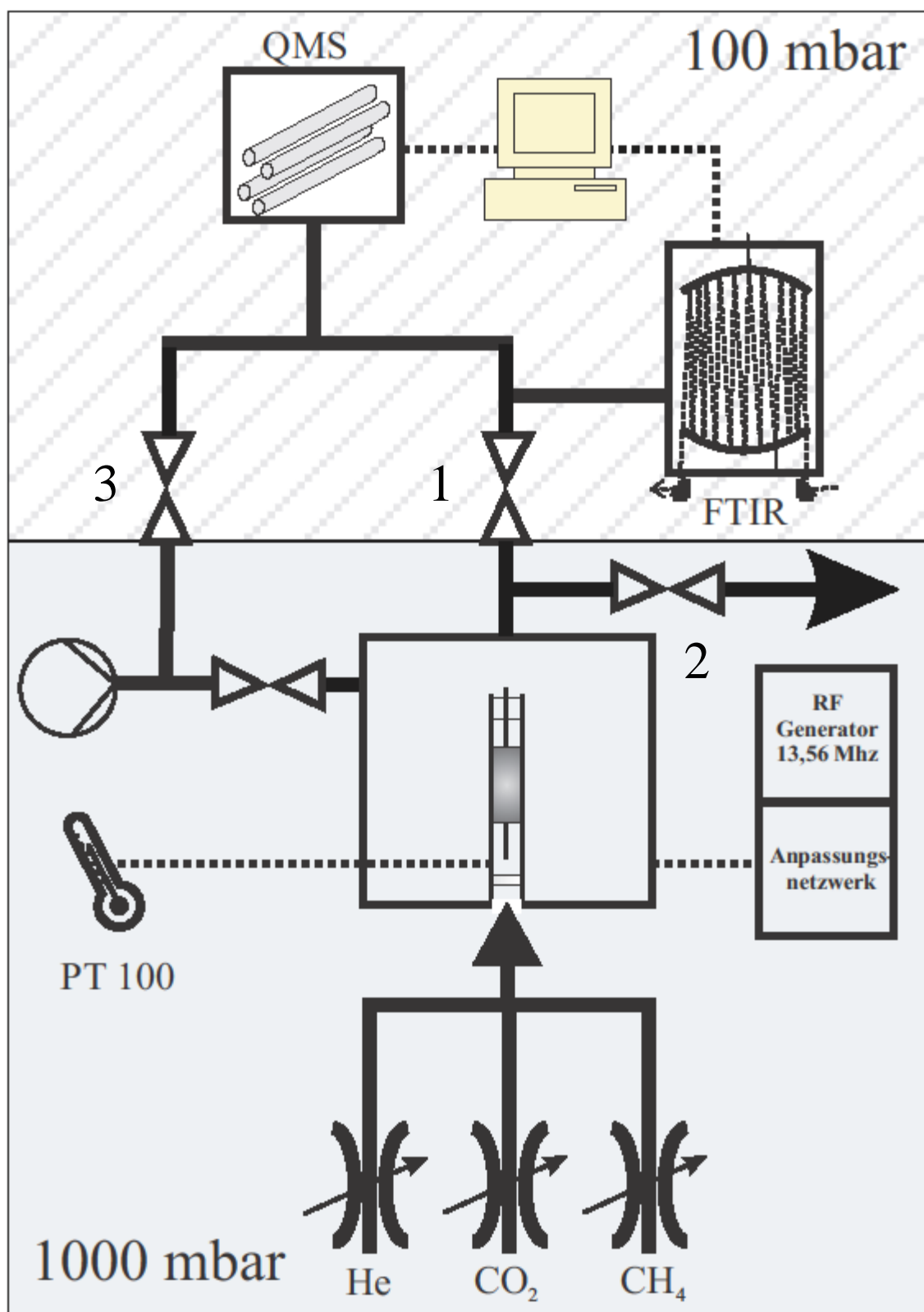


Abb. III-1: Schematischer Aufbau des Experiments. ... elektrische Versorgung, ∇ Ventil, \odot Pumpe, QMS = Quadrupolmassenspektrometer, FTIR = Fourier Transformations Infrarotspektrometer, RF = Radiofrequenz Generator.

Experimenteller Aufbau

Der Mess- und Plasmabereich sind räumlich durch ein Nadelventil (Abb. III-1 Nr. 1) getrennt. Ein Teil des Gasflusses kann in die Detektionszone überführt und qualitativ sowie quantitativ analysiert werden. Abb. III-4 illustriert die Konfiguration des aktuellsten Reaktors (III.1.a S.33), während Abb. III-3 den Grundkörper darstellt. Die grundlegende Struktur der verschiedenen DBE-Reaktoren (Größe der Entladungszone und Entladungsspalt) wurde im Laufe der Experimente nicht verändert. Daher wurde darauf verzichtet, jeden Reaktor detailliert zu beschreiben. Einzelheiten der verschiedenen Konfigurationen können in den Veröffentlichungen [13] und [14] nachgelesen werden.

Durch diese Konfiguration wird sogenanntes Onlinemonitoring realisiert. Es ist also möglich, zu jeder Zeit Konzentrationsbestimmungen des Produkt- bzw. Eduktstromes durchzuführen.

III.1. Plasmabereich und Erzeugung

Die in Abb. III-2 dargestellte Fotografie der Arbeitskammer soll die Arbeitsweise und Anschlüsse des Systems verdeutlichen.

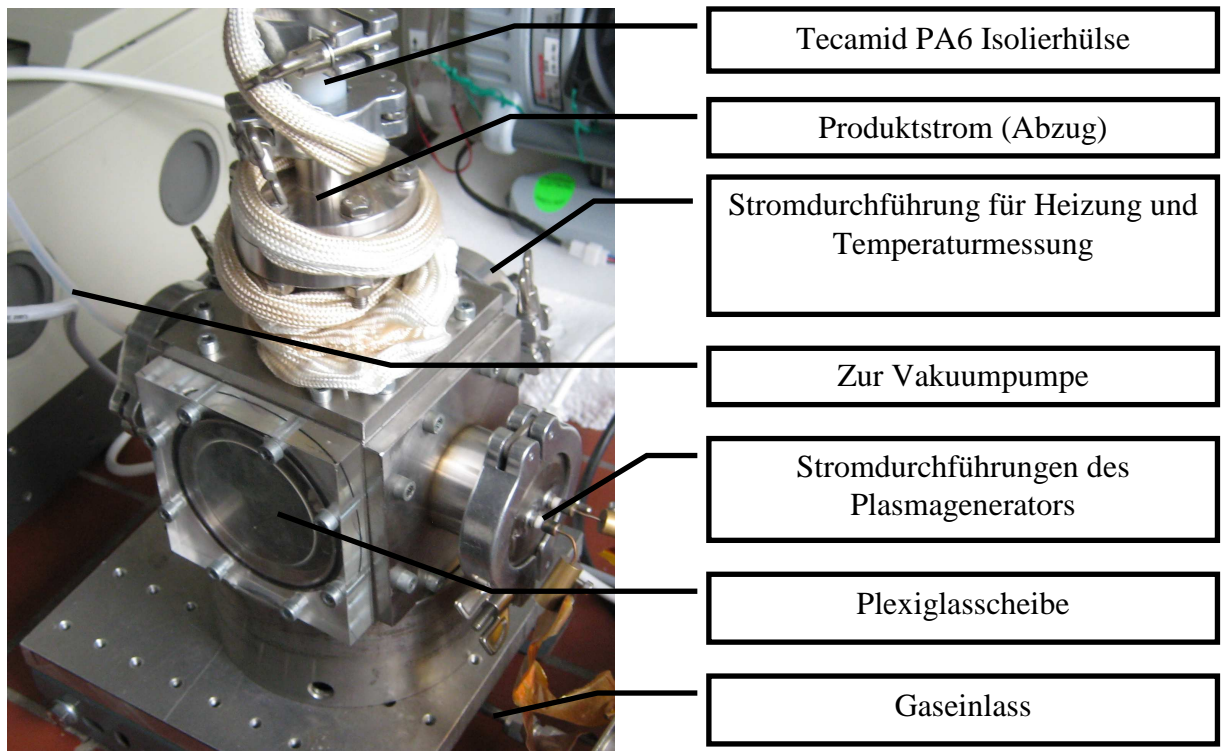


Abb. III-2: Arbeitskammer: nicht zu sehen das Nadelventil, wodurch ein Teil des Gasstromes in die Detektionszone eingekoppelt werden kann.

Die Arbeitskammer ist vakuumtauglich und es kann ein Minimaldruck von 10^{-2} mbar erreicht werden. Sie hat eine würfelförmige Anordnung mit einem Volumen von etwa einem Liter (Kantenlänge ca. 10 cm). Sie kann gegebenenfalls durch Zuschalten der Vakuumpumpe

evakuiert werden, um evt. gasförmige Verunreinigungen zu entfernen. Die Arbeitskammer ist mit vier Kleinflanschen (ISO-KF-40) ausgestattet, um die nötigen Stromdurchführungen, die Gaszuführung, den Gasauslass (zum Abzug) sowie das Abpumpventil anschließen zu können. Die Front der Arbeitskammer wurde mit einer Plexiglasscheibe versehen, um das Plasma im Inneren beobachten zu können. Im oberen Bereich der Kammer wurde zwischen die metallenen Bauteile eine KF-16 Tecamid PAF Kunststoffhülse als Isolierung zwischen Arbeits- und Analysenbereich eingebaut. Nicht zu sehen ist das Nadelventil durch das ein Teil des Gasstromes in den Analysenbereich eingekoppelt werden kann (oberhalb der Tecamid-Hülse).

III.1.a. Strömungsrohr-Reaktor mit eingekoppeltem Plasma

Abb. III-3 stellt den Grundkörper des DBE-Reaktors dar, der in allen Experimenten eingesetzt wurde.

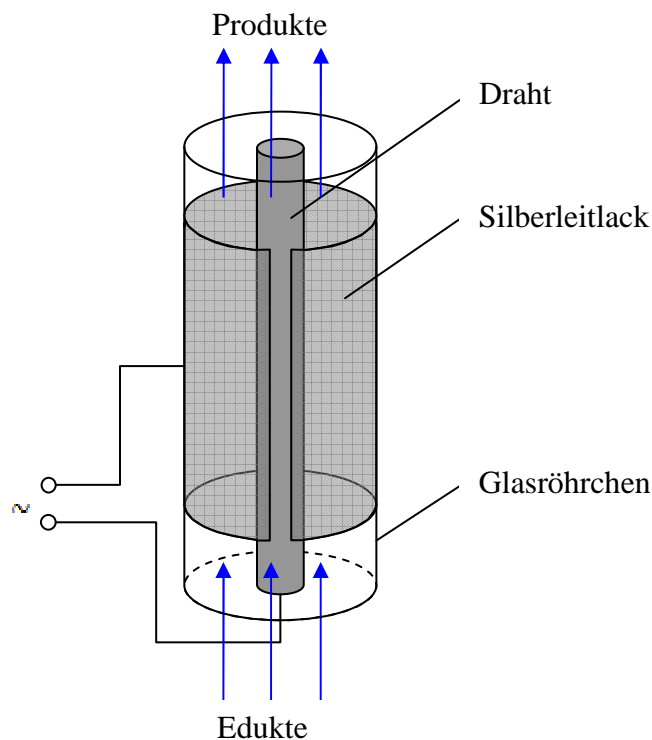


Abb. III-3: Schematische Darstellung des Reaktorrumpfes

Der Rumpf des Reaktors besteht aus Duranglas und erstreckt sich über eine Länge von ca. 150 mm. Duranglas ist ein dielektrisches Material, welches für den Betrieb eines Dielektrischen-Barrieren-Reaktor unbedingt nötig ist (Dielektrische Barriere). Der Außendurchmesser des Reaktors beträgt 8.00 mm mit einer Wandstärke von 1.05 mm. Dies führt zu einem Innendurchmesser von 5.90 mm. Die innere Elektrode besteht aus Eisen

Experimenteller Aufbau

(Lastelektrode oder Arbeitselektrode) und hat einen Durchmesser von 2.90 mm. Es ergibt sich ein Entladungsspalt von 1.5 mm. Damit die innere Elektrode parallel zur Reaktorwand eingesetzt werden kann, wurde der Kopf des Reaktors mit zwei Glasfritten versehen, in die entsprechende Löcher gebohrt wurden (siehe Abb. III-4). Auf die Außenwand des Duranglasrohres wurde eine Beschichtung mit Leitsilberlack aufgetragen. Diese Schicht bildet die äußere Elektrode. Dadurch wurde eine Entladungszone über eine Länge von 50 mm geschaffen. Die Glasoberfläche wurde nicht vollständig mit dem Silberleitlack bestrichen. Es wurde eine ca. 1 mm breite Lücke belassen, um das Plasma und gegebenenfalls die katalytische Wirbelschicht in den laufenden Experimenten beobachten zu können. Abb. III-4 zeigt zwei Fotografien des Reaktors:

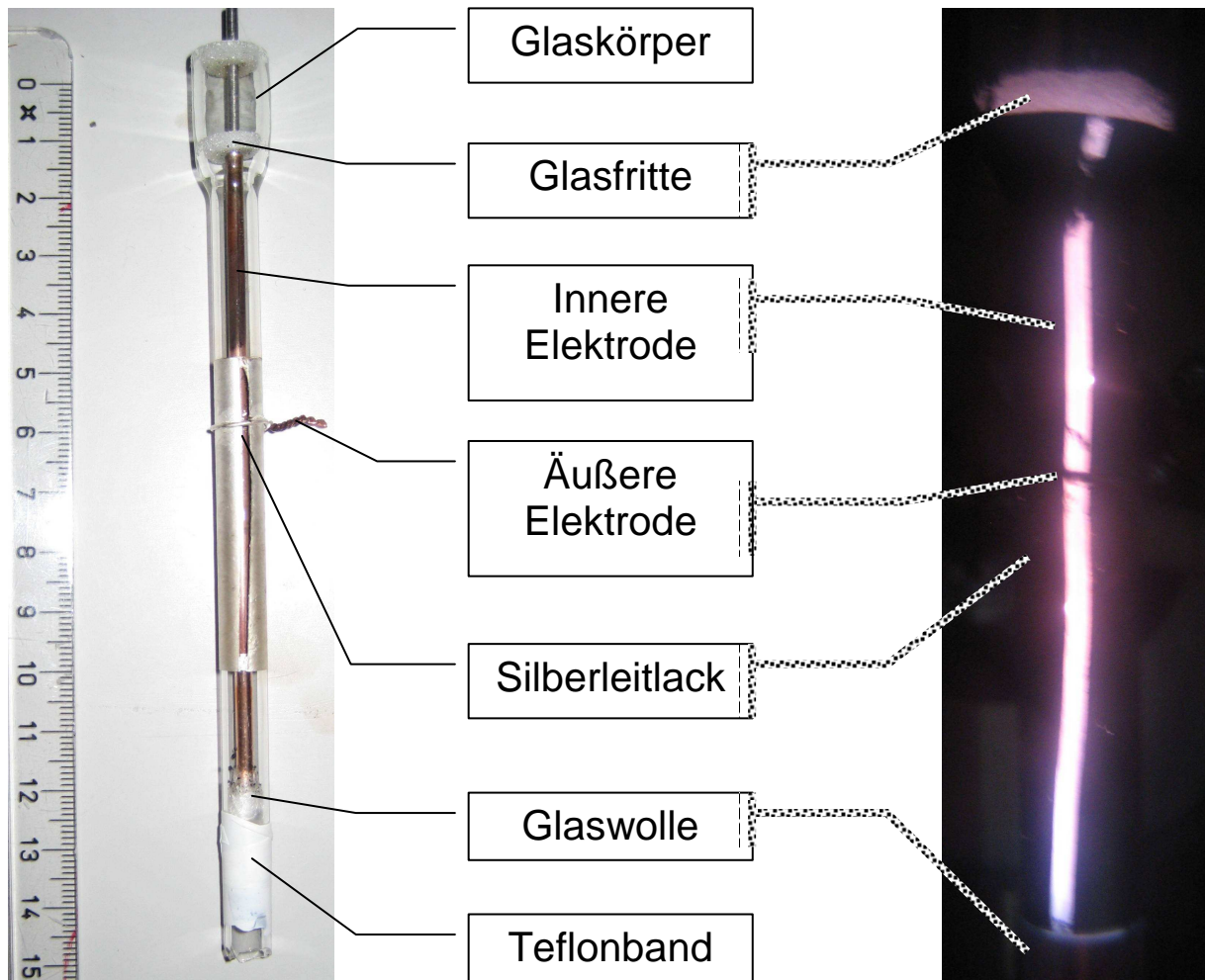


Abb. III-4: Das linke Foto illustriert den gesamten Reaktor. Das rechte Bild ist eine leichte Vergrößerung des oberen Teils des Reaktors. Es zeigt den Reaktor im laufenden Betrieb. Die Silberbeschichtung wurde im Vergleich zum linken Bilde weiter oben aufgetragen, so dass die Quarzglasfritte die Funktion eines Festbettes übernimmt (siehe VI.3.h S.130).

Experimenteller Aufbau

Es wurden vier verschiedene Gasentladungstypen bzw. Betriebsweisen untersucht, die im Folgenden vorgestellt werden:

Homogener Betrieb bei 100 mbar

Der Gesamtgasfluss wurde auf 100 Standard cm³ pro Minute eingestellt. Die Gasmischung besteht aus 3% Methan, 2% Kohlendioxid und 95% Helium (nachfolgend mit 3/2/95 abgekürzt). Der Volumendurchsatz des Gases beträgt somit 1 Liter pro Minute, was zu einer Behandlungszeit bzw. einer Verweilzeit (VWZ) von etwa 50 ms führt (etwa 10 ms pro cm Entladungszone).

Heterogen Betrieb bei 100 mbar (Wirbelschicht)

Die oben genannten Spezifikationen des homogenen Betriebes wurden wie folgt angepasst: Um die Aktivität von verschiedenen Katalysatoren testen zu können, wurde auf der Glaswolle im unteren Bereich des Reaktors ca. 0.5 g eines pulverförmigen Katalysators^[20,27] positioniert^[13,14]. Das strömende Gas wirbelt den Katalysator auf und expandiert diesen in die Plasmazone. Der große Vorteil dieser Konfiguration besteht darin, dass die reaktiven Intermediate im direkten Kontakt mit den Katalysatorkörnern stehen.

Der Katalysator kann durch ein Heizsystem selektiv aufgeheizt werden. Im unteren Bereich des Reaktors wurde ein ca. 1 Meter langer Heizdraht angebracht. Zur Fixierung und Verbesserung der Heizwirkung (bzw. Wärmeleitung) wurde der Heizdraht in eine gipsartige Mischung, bestehend aus Natriumwasserglas (fl. SiO₂-Struktur) und Talkum (MgO), eingebettet. Der Heizbereich erstreckt sich über eine Länge von ca. 30 mm. Der Katalysator kann durch dieses Heizsystem auf 250°C erhitzt werden.

Homogener Betrieb bei Atmosphärendruck

Die Betriebsweise ist identisch zum homogenen Betrieb bei 100 mbar. Der Gesamtgasstrom wurde allerdings auf 1000 Standard cm³ pro Minute eingestellt. Es wurden verschiedene Gasmischungen untersucht. Ihre Zusammensetzung kann in Tab V-1 S.85 eingesehen werden. Zusätzlich wurden Untersuchungen bei verschiedenen VWZ durchgeführt, indem der Volumenstrom des Eduktgasgemisches variiert wurde (200, 400, 600 und 800 Standard cm³ pro Minute).

Homogener Festbett-Betrieb bei Atmosphärendruck (Katalysator als Festbett)

Die Entladungszone des PSR (Plasmagestützter-Strömungsrohrreaktor) wurde nach oben verschoben, so dass sich diese direkt unter der Quarzglasfritte befindet. Die Fritte soll als Katalysator für den Afterglow fungieren.

III.1.b. Generator (13.56 MHz) und Anpassungsnetzwerk

Die Gasentladungen der PSR bzw. PWR (Plasmagestützter-Wirbelschichtreaktor) werden durch einen 13.56 MHz Hochfrequenzgenerator (ENI ACG-6B) erzeugt. Die Leistung kann in Ein-Watt-Schritten geregelt werden. Die Maximalleistung beträgt 600 Watt. Bei der Plasmaerzeugung entstehen auf Grund der Fehlanpassung der Impedanz Leistungsverluste durch Reflexion. Die Minimierung dieser Verluste erfolgt durch ein Anpassungsnetzwerk (ENI MW 10D) mit Steuereinheit (ENI RFC 5M). Die Gesamtimpedanz wird während der Messung auf die geforderten 50 Ω geregelt.

III.1.c. Gasflusssystem bestehend aus 3 Mass-Flow-Controllern

Der Gasfluss wird mittels dreier Mass-Flow-Controller der Firma MKS geregelt, die über einem Multigas Controller der gleichen Firma gesteuert werden. Die Mass-Flow-Controller verfügen über verschiedene Regelbereiche (50 scm^3 für CH_4 , 100 scm^3 für CO_2 , 5000 scm^3 für He). Ein vierter MFC mit einem Regelbereich von 10 scm^3 pro Minute kann für die verschiedenen Kalibrierungen der Produkte an das Gasflusssystem angekoppelt werden.

III.1.d. Temperaturmessung

Über die hinteren Stromdurchführungen (ISO-KF-40) kann ein Platin/Rhodium Thermoelement bzw. ein Pt-100 Widerstandsthermometer innerhalb der Plasmakammer angesteuert werden (siehe Abb. III-2). Auf diese Weise kann die Temperatur der Reaktorwand gemessen werden. Die vom Thermoelement abgegebenen Spannungen werden mit einem Thermoelementverstärker (Typ S 1:100) verstärkt und mit einem Voltcraft 66.01 Digitalmultimeter angezeigt. Der Spannungsabfall am Pt-100 wird durch ein Digitalvoltmeter gemessen, dass durch einen Pt-100-Messverstärker unterstützt wird.

III.1.e. Katalysatorheizung

Unterhalb der bestrichenen Silberfläche wurde um das Duran Glasrohr ein 1,5 m langer 10 Ω Heizdraht mit einem Durchmesser von 0,25 mm gewickelt. Eine bis 1000°C stabile gipsartige Mischung aus Natriumwasserglas und Talkum fixiert den Heizdraht an der Glaswand. Die Heizung wird mittels eines Netzteiles der Firma MW (Modell: 2122A) betrieben. Die Spannung kann in sieben Stufen bis maximal zwölf Volt geregelt werden. Die katalytische Wirbelschicht wird im Heizbereich erhitzt. Die maximal erreichte Katalysatortemperatur beträgt 250°C.

III.1.f. Optisches-Emissionsspektrometer (nicht illustriert)

Ein OES besteht grundsätzlich aus drei Baugruppen: einer Optik, einem Gitter (oder ähnlichem) und einem Detektor (i.d.R. Halbleiterdetektor). Das Emissionslicht wird von der Optik aufgefangen und auf das Gitter gelenkt. Dort wird es spektral aufgetrennt und schließlich weiter auf den Detektor gelenkt. Die Lichtintensität wird in elektrische Spannung umgewandelt. Das elektrische Signal kann schließlich ausgelesen werden.

Da der Sichtspalt (siehe Abb. III-4) nicht ausreicht, um verwertbare OES Daten zu erhalten, wurde der Aufbau für diese Messungen variiert (siehe Abb. III-5).

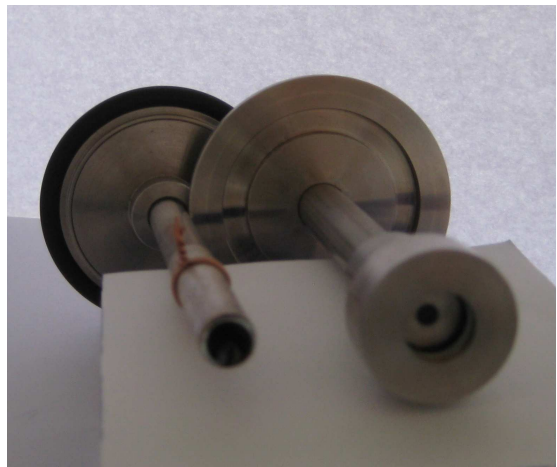
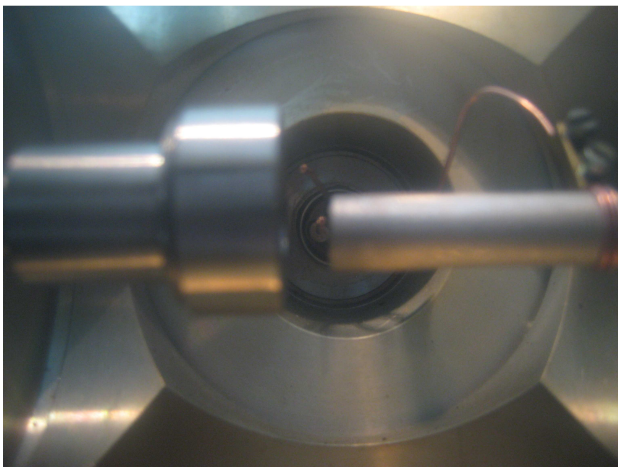


Abb. III-5: Links: OES-Messung im laufenden Betrieb. Der Abstand zwischen Reaktor und OES-Sichtfensters beträgt ca. 5 mm. Rechts: variiertes Reaktor, der in einem ISO-KF-40 Zentrierung eingebettet wurde und der ISO-KF-40 Blindstopfen mit Stahlrohr, um das Glasfaserkabel möglichst nah am Reaktor zu platzieren.

Der Kopf des Reaktors wurde entfernt und der Rumpf des Reaktors waagrecht in die Plasmakammer eingebaut. Ein ISO-KF-40 Blindstopfen wurde mit einem Stahlrohr, mit einem Innendurchmesser von 10 mm, versehen, an dessen Ende eine Quarzglaslinse

eingesetzt wurde. Durch das Stahlrohr kann ein Glasfaserkabel „eingefädelt“ werden. So wird einerseits das Emissionslicht nahe an seinem Entstehungsort (Abstand 5 mm) gemessen und andererseits stabile Messbedingungen gewährleistet. Das Emissionslicht kann durch diesen Aufbau entlang der gesamten Reaktorlänge aufgefangen werden. Es wird durch das Glasfaserkabel zu einem Optischen-Emissionsspektrometer weitergeleitet (epp 2000 von der Firma Laser 2000).

Zur Kalibrierung des Spektralbereiches des OES wird eine Argon-Quecksilber-Niederdruckdampflampe der Firma LOT eingesetzt.

III.2. Detektionszone für Gasanalyse (100 mbar)

Ein Teil des Gasstromes kann durch ein Nadelventil in die Detektionszone überführt werden. Der Gesamtdruck kann durch zwei Ventile geregelt werden (Grobventil und Feinventil). Die Detektionszone wurde auf ca. 80°C temperiert. Dies wird durch ein 250 Watt Heizband der Firma Pilz, das durch ein regelbares Thermostat des Typs TR2++ gesteuert wird, umgesetzt. Der Druck im Messbereich wurde bei etwa 100 mbar eingestellt (94-98 mbar).

III.2.a. *Fourier-Transformations Infrarotspektrometer mit Multipasszelle nach White*

Der in die Detektionszone eingekoppelte Gasstrom wird in eine Langpasszelle nach White überführt. Der IR-Messstrahl wird durch zwei Spiegel eingekoppelt (Abb. III-6).

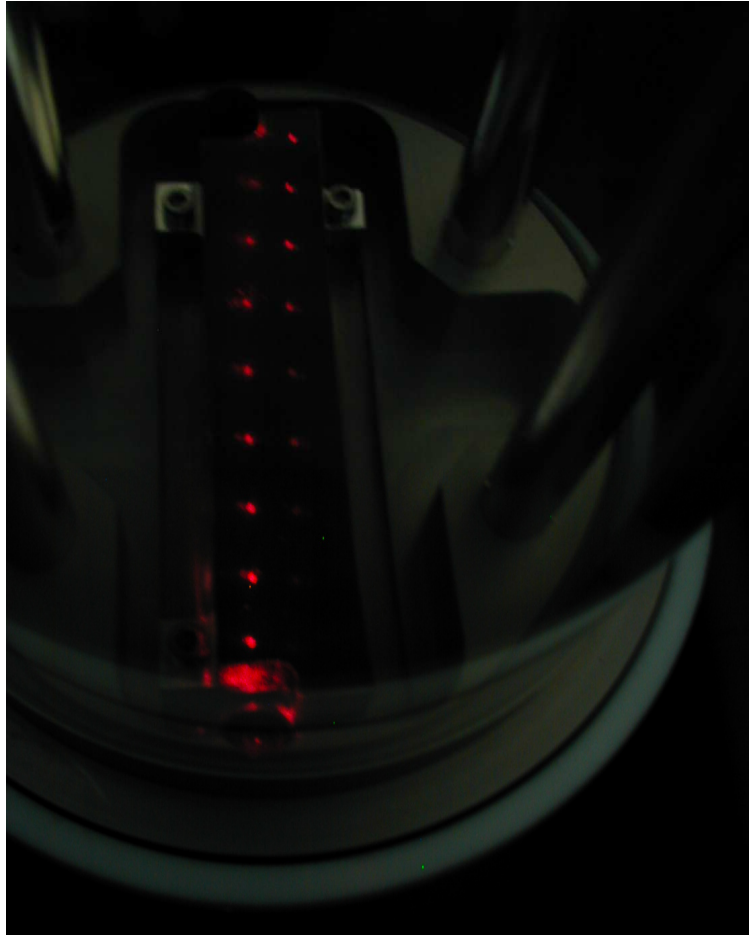
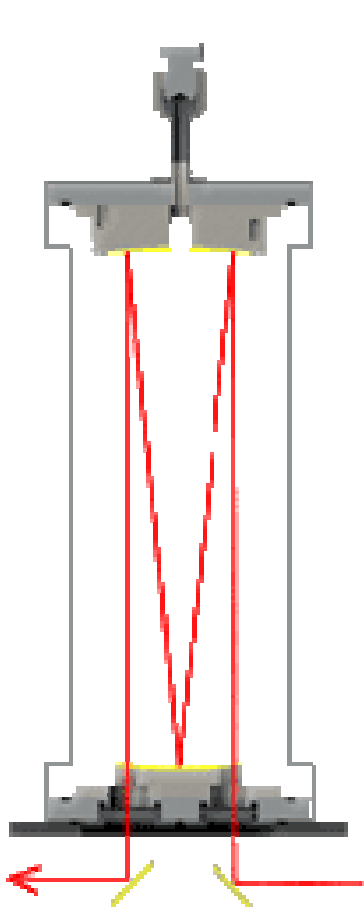


Abb. III-6: Der schematische Aufbau einer Multipasscell ist links zu sehen und rechts ein Foto des unteren Spiegels, der in diesen Experimenten eingesetzten Multipasscell. Die roten Laserpunkte stammen vom Justagelaser.

Der große Vorteil einer Multipasscell ist die enorme Strahlengänglänge: Der eingekoppelte IR-Strahl wird zwischen zwei konkaven Spiegeln im Inneren der Zelle mehrmals hin und her reflektiert (Abb. III-6). Bei der hier eingesetzten Zelle legt der IR-Strahl pro Reflektion eine Strecke von 20 cm zurück. Durch diese Konfiguration können Weglängen bis zu 8 Meter erreicht werden. Ein Nachteil ist allerdings, dass durch verschiedene Reflektionen bzw. Streueffekte die Intensität des IR-Strahles geschwächt wird. Daher muss ein sinnvolles Verhältnis zwischen Weglänge und Intensität gefunden werden. Die Messungen bei Atmosphärendruckbedingungen (Plasmabereich) wurden mit einer Weglänge von 6 m durchgeführt, während unter Niederdruckbedingungen 4 m Weglänge benutzt wurde (der Druck im Messbereich war jeweils 100 mbar).

Die verschiedenen gasförmigen Komponenten des Edukt- und Produktstromes können so durch ein FTIR-Spektrometer (Equinox 55, Firma Bruker) quali- und quantitativ analysiert werden.

Experimenteller Aufbau

Als Strahlenquelle wurde ein Globar (Siliciumcarbid $\lambda \sim 4\text{-}15\text{ }\mu\text{m}$) und als Detektor ein MCT-Detektor (Quecksilber-Cadmium-Tellurid bzw. engl. mercury cadmium telluride) eingesetzt. Der Empfindlichkeitsbereich des MCT liegt zwischen 400 und 15000 cm^{-1} . Der aufgezeichnete Spektralbereich beträgt allerdings nur $500\text{-}5000\text{ cm}^{-1}$. Der MCT-Detektor muss sehr kalt betrieben werden und wird daher mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

Es wurden zwei verschiedene Geräteparameter für die Analysen benutzt, die in Tab III-1 zusammengefasst sind:

Tab III-1: Gerätespezifikationen der jeweiligen Experimente, eingestellt über die Software OPUS

	Niederdruckexperimente	Normaldruckexperimente
Auflösung	1 cm^{-1}	0.5 cm^{-1}
Scantyp	Forward	Forward-Backward
Mittlung	32 Scans	16 Scans
Scanbereich	$500\text{-}5000\text{cm}^{-1}$	$500\text{-}5000\text{cm}^{-1}$

Die zwei Scantypen „Forward“ und „Forward-Backward“ unterscheiden sich darin, dass das FTIR eine oder zwei Messungen pro Bewegung des Spiegels des optischen Interferometers durchführt. Forwardscan (FWS) bedeutet, dass nur eine Messung während der Bewegung des Spiegels durchgeführt wird. Bei einem Forward-Backwardscan (FBS) werden hingegen zwei Messungen durchgeführt: Eine für den Hin- und eine für den Rückweg des Spiegels.

Alle Strahlteiler und Fenster bestehen aus KBr. Dadurch wird eine optimale Analyse im geforderten Wellenzahlenbereich von 5000 bis 500 cm^{-1} erreicht.

Die Messsoftware wurde von der Firma Bruker mitgeliefert (OPUS, Version 3.1) und ausschließlich zum Scannen eingesetzt. Die endgültige Auswertung erfolgte mit dem Programm Origin (8.0 – 8.1).

Alle nötigen Spezifikationen des FTIR, wie Nachweisgrenze und Querempfindlichkeit, werden in Kapitel III S.42 zusammengefasst.

III.2.b. *Quadrupol-Massenspektrometer*

Ein sehr kleiner Teil des Gasstromes wird durch ein Präzisionsventil an das QMS (Typ Balzer) abgeführt. Das QMS wird mit einem Druck von 10^{-7} mbar betrieben (Innendruck). Der Innendruck im QMS wird zweistufig geregelt: Eine Membranvorpumpe des Typs MVP 015 T bringt das System auf den nötigen Vordruck, so dass eine Turbomolekularpumpe

des Typs TSU 071 zugeschaltet werden kann. Beide Pumpen sind in einem Pumpstand der Firma Pfeiffer Vakuum integriert. Die Hauptaufgabe des QMS ist es, IR-inaktive Substanzen (z.B. Wasserstoff) qualitativ und quantitativ zu analysieren. Eine weitere Aufgabe dieses Gerätes ist es, verschiedene Kohlenwasserstoffe zu analysieren. Kohlenwasserstoffe wie Ethan weisen eine sehr große Querempfindlichkeit gegenüber anderen Kohlenwasserstoffen auf (siehe Kapitel III S.42). Die Detektionszone liegt zwischen 1 und 90 amu. Die Ionenströme werden an einen Computer übermittelt und mittels der Software Quadstar 422 der Firma Balzers in Datensätze umgewandelt. Die Daten werden mit der Messdatenverarbeitungssoftware Origin ausgewertet.

III.2.c. *Vakuumsystem und Druckmessung*

Zur Aufrechterhaltung des Unterdruckes im Messbereich wurde eine ölfreie XDS Vakuumpumpe der Firma Edwards eingesetzt. Eine ölfreie Pumpe ist für die hier geschilderten Experimente unabdingbar, da ansonsten Pumpenöl in die Detektionszone gelangen kann und so das Messen erheblich erschweren würde.

III.2.d. *QMS und Kleinermessköpfe*

Insgesamt wurden drei Druckmessköpfe eingesetzt. Die Ausgabe der Drücke am QMS und im Messbereich erfolgt mittels einer digitalen Druckanzeige (Pfeiffer Dual Gauge). Der Druck am QMS wird durch einen Compact Full Range Gauge bestimmt, während der Druck im Messbereich durch einen Compact Pirani Capacitance Gauge bestimmt wird (beide von der Firma Pfeiffer Vacuum).

Durch ein Baratron Capacitance Manometer der Firma MKS, das durch ein Voltmeter ausgelesen wird, kann der Druck in der Plasmakammer gasartunabhängig bestimmt werden.

IV. Charakterisierung des Aufbaus

Da es sich um ein neues Projekt mitsamt Aufbau handelt, stehen keine empirischen Daten bezüglich der Zuverlässigkeit der Messungen zur Verfügung. Dieses Kapitel soll darlegen, dass die gesammelten experimentellen Daten richtig und zuverlässig gemessen worden sind. Es ist wie folgt aufgebaut:

In Kapitel IV.1 wird die Methodik der Kalibrierungen an den Beispielen von H_2 (QMS gasförmig), CH_2O (FTIR Injektionsverfahren) und CO (FTIR gasförmig) erläutert. Die Qualität der quantitativen Messungen kann z.B. durch die Reproduzierbarkeit der Messungen überprüft werden. Die Standardabweichungen von verschiedenen Messungen sollten möglichst klein sein.

Die Bestimmung der Verunreinigung durch Laborluft wird in Kapitel IV.3 beschrieben. Diese Informationen sind wichtig, um Nebenreaktionen mit O_2 ausschließen zu können. Sauerstoff kann eine zusätzliche Quelle für sauerstoffhaltige Verbindungen sein (z.B. Carbonylverbindungen), daher muss der Sauerstoffanteil möglichst klein gehalten werden. O_2 kann durch die Umgebungsluft in die Gasentladung gelangen. Der Luftanteil im System wurde durch das Standardadditionsverfahren bestimmt und daraus schließlich der Restsauerstoffanteil.

Kapitel IV.4 behandelt die Empfindlichkeiten und Nachweisgrenzen des FTIR bzw. QMS bezüglich der verschiedenen Substanzen.

Kenntnisse über Querempfindlichkeiten von QMS und FTIR sind notwendig, da sehr intensive Signale kleinere Signale überlagern können (siehe Kapitel IV.5.b S.66).

Das Verweilzeitverhalten der verschiedenen Substanzen innerhalb der Multipasszelle kann durch Abklingkurven abgeschätzt werden und wird in Kapitel IV.7 dargelegt.

Da die Konzentrationsbestimmung des Methans teilweise massenspektroskopisch durchgeführt wurde (m/z 15), kann es zu Signalverfälschungen kommen, die von anderen Kohlenwasserstoffen initiiert werden. In Kapitel IV.8 wird dieser Fehler abgeschätzt.

Eine weit verbreitete Methode zur Plasmadiagnostik ist die optische Emissionsspektroskopie. Dafür wird das Emissionslicht des CH -Radikal über ein Glasfaserkabel in ein USB-OES geleitet und ausgewertet (siehe IV.9).

Schließlich wird die Temperatur der Reaktorwand durch ein Thermoelement bestimmt (siehe V.5). So wurde sichergestellt, dass milde Bedingungen vorherrschen.

IV.1. Kalibrierungen

In den nachfolgenden Abschnitten IV.2.a-c sind alle Kalibrierungen zusammengefasst, die durchgeführt wurden, um die Produkte und Edukte quantitativ analysieren zu können. Es wurden zwei verschiedene Probenaufgaben durchgeführt:

- Gasförmig über MFC kalibriert (QMS und FTIR)
- Flüssige Injektion in eine Verdampfungskammer (FTIR)

Als Beispiel für die gasförmige Probenaufgabe wird Wasserstoff (QMS) und Kohlenmonoxid (FTIR) herangezogen. Die flüssige Probenaufgabe wird anhand des Beispiels Formaldehyd dargelegt. In Kapitel IV.2.d werden schließlich alle Kalibrierdaten zusammengefasst, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden.

Zur Quantifizierung der Produkte wurde ein Eduktspektrum (plasmaunbehandelt) mit einem Produktspektrum verglichen (durch Plasma behandelt). Abb. IV-1 und Abb. IV-2 illustrieren einen derartigen Datenvergleich für FTIR und QMS Messungen. Die grünen Spektren sind jeweils die unbehandelten Gasströme (Edukte), die roten Spektren wurden nach der Plasmabehandlung aufgenommen (Produkte):

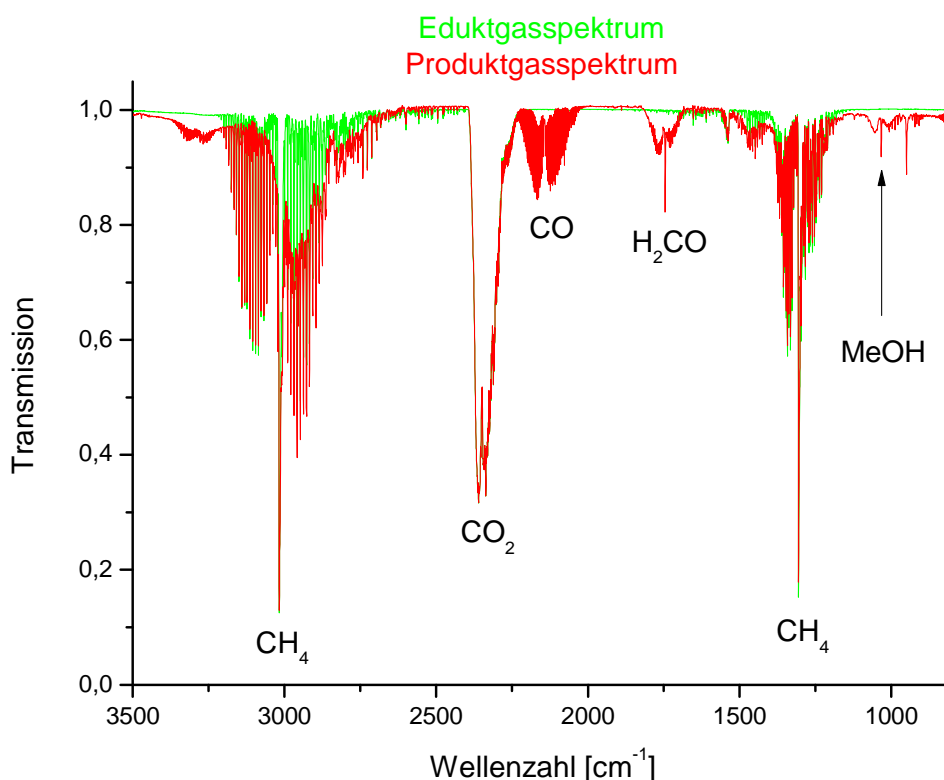


Abb. IV-1: Vergleich eines Eduktspektrums (grün) der Gasmischung 3% CH₄ und 2% CO₂ in Helium und eines Spektrums eines Produktgasstroms nach der Behandlung durch ein 30 Watt Plasma.

Charakterisierung des Aufbaus

Die in Abb. IV-1 markierten Signale wurden in Tab IV-1 und Tab IV-2 zusammengefasst:

Tab IV-1: Identifizierte Signale im Produktgasspektrum.

	Wellenzahl [cm^{-1}]	Molekül	Spektralübergänge
Edukte	3017,5 / 1305	CH_4	Q-Zweige von Vib-Rot-Struktur
	2395	CO_2	antisymmetrische Streckschwingung
Produkte	3000- 2800	C–H	Valenzschwingung bei Alkanen
	2235 – 2021	CO	P, R-Zweige von Vib-Rot-Struktur
	1748	$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	Q-Zweig der Vib-Rot-Struktur
	1033	$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	Q-Zweig der Vib-Rot-Struktur
	949	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	C-H-Deformationsschwingung
	729	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	cis-Biegschwingung

Nachfolgend sind die untersuchten Schwingungsmodi aufgeführt:

Tab IV-2: Schwingungsmodi verschiedener Edukt- und Produktmoleküle 1: antisymmetrische Streckschwingung; 2: $\text{C}\equiv\text{O}$ -Streckschwingung; 3: $\text{C}=\text{O}$ -Streckschwingung; 4: $\text{C}-\text{O}$ -Streckschwingung; 5: cis-Biegschwingung

1	2	3	4	5

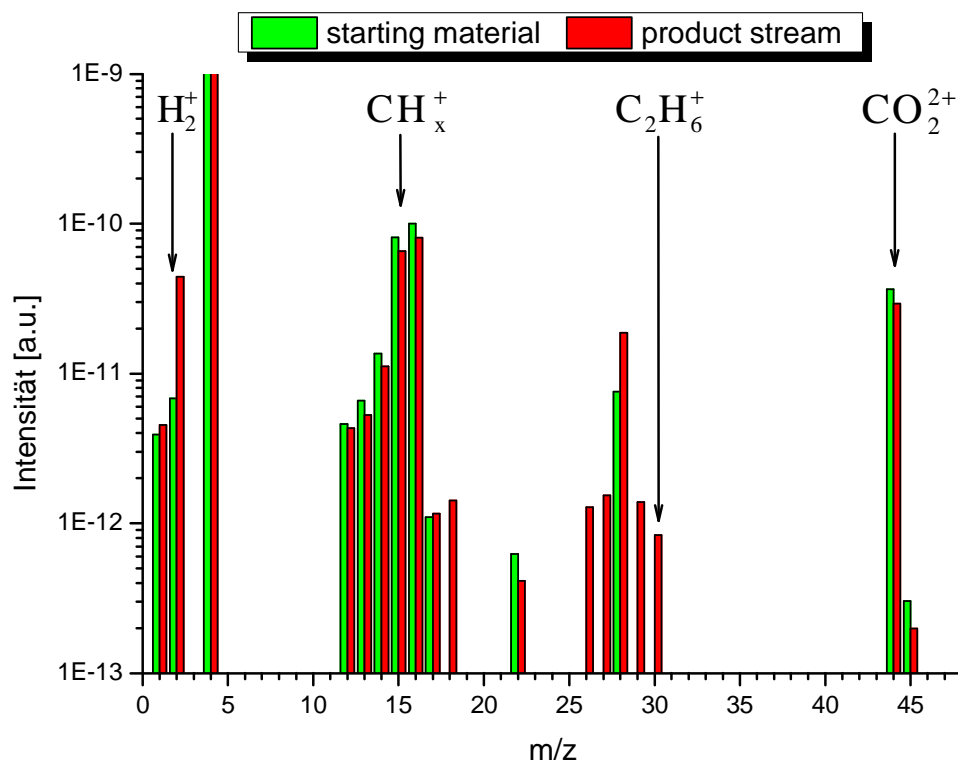


Abb. IV-2: Vergleich zwischen QMS Edukt- (grün) und Produktgasspektrum (rot). Die gewählten Reaktionsparameter sind identisch mit denen die in Abb. IV-1 angegeben wurden.

IV.2. Massenspektrum

Aus Abb. IV-2 geht hervor, dass durch die Plasmabehandlung sowohl neue Signale gemessen, als auch bereits vorhandene Signale abgeschwächt werden. Diese Signale können zur Kalibrierung der Gerätschaften und anschließender Quantifizierung der jeweiligen Produkte herangezogen werden. Der Hauptteil der Kalibrierungen wird über eine gasförmige Probenaufgabe durchgeführt. Dafür wird ein Gasstrom der gewünschten Substanz mit einem 10 Standard cm^3 pro Minute MFC eingestellt und anschließend mit Helium verdünnt. Ein Gasgemisch mit bekannten Substanzanteilen wird in die Detektionszone überführt und nach der vorgestellten Methodik vermessen III.2.a-b. Die Anteile der Probesubstanz wurden anschließend schrittweise erhöht, bis die gewünschten Signalintensitäten abgedeckt wurden. Die Stoffe CH_2O und CH_3OH werden nicht im gasförmigen Zustand in die Messkammer gebracht, sondern durch Injektion mit einer Hamiltonspritze in eine Verdampfungskammer überführt (siehe IV.2.c).

IV.2.a. Wasserstoff

Als zweiatomiges homonukleares Molekül kann Wasserstoff durch IR-spektroskopische Methoden nicht detektiert werden. Deswegen wird H_2 QMS-Spektroskopisch über m/z 2 detektiert und quantifiziert. Die nachfolgenden Ausführungen beschreiben das Vorgehen bei der Kalibrierung von H_2 . Analog dazu wurden die Kalibrierungen für Methan, Kohlendioxid und Ethan erstellt.

In Abb. IV-3 ist die Intensität von m/z 2 dargestellt, wie sie bei verschiedenen Konzentrationen von H_2 gemessen wird:

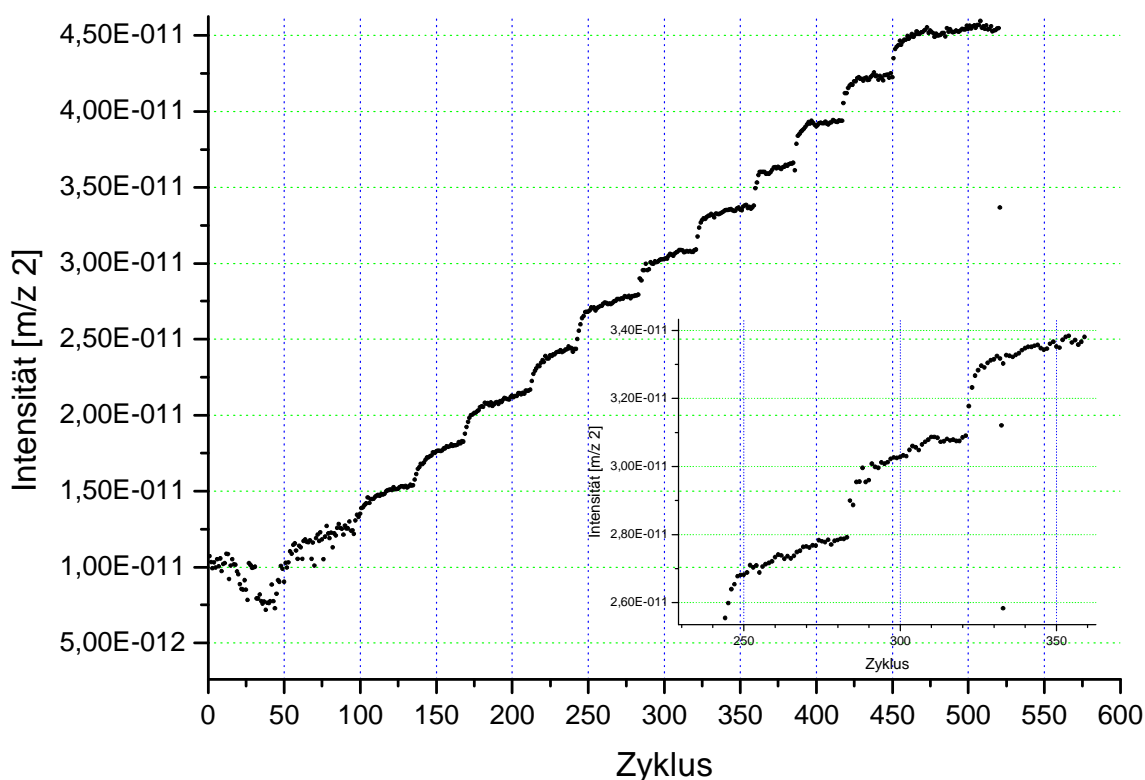


Abb. IV-3: Zusammenfassung aller Messzyklen einer Kalibrierung des QMS auf Wasserstoff. Rechts unten ist eine Vergrößerung des Intensitätsbereich von $2,00E-11$ bis $2,50E-11$ zu sehen (drei verschiedene H_2 -Flüsse).

Jede „Stufe“ stellt eine Erhöhung der H_2 -Anteile dar. Es werden 12 verschiedene Wasserstoffflüsse zwischen $0,3$ und $2,7$ Standard cm^3 pro Minute in die Apparatur eingeleitet. Als Verdünnung wird ein Gemisch aus 975 Standard cm^3 pro Minute He, $12,5$ Standard cm^3 pro Minute CH_4 und $12,5$ Standard cm^3 pro Minute CO_2 eingesetzt. Die Beimischung von Methan und Kohlendioxid sorgt für eine genauere Reproduktion der Messbedingungen, die bei den verschiedenen Gasmischungen vorliegen. Es wird nach jeder Konzentrationserhöhung von Wasserstoff 5 Minuten gewartet, bis sich ein Gleichgewicht im Messsystem eingestellt hat (siehe Kapitel IV.7 S.75). Danach werden über 10 Messungen gemittelt. Durch

Auftragung der Intensität gegen den eingeleiteten H₂-Anteil und anschließender linearer Approximation ergibt sich Abb. IV-4.

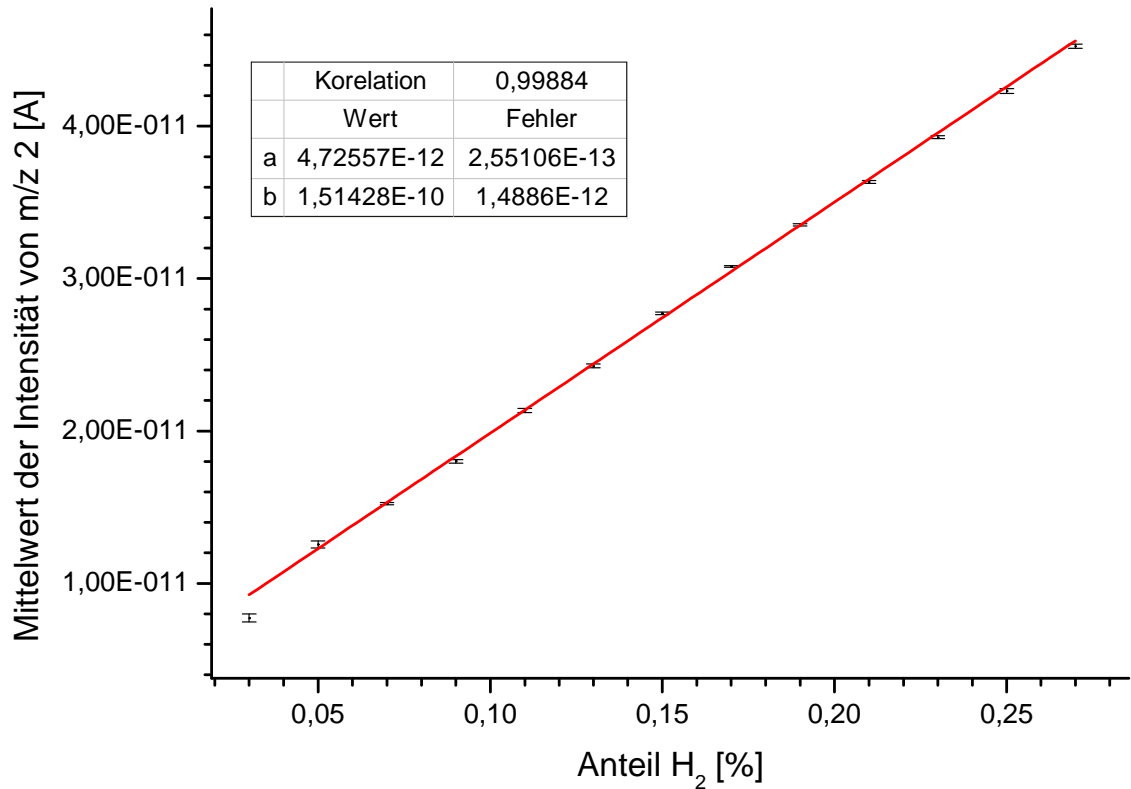


Abb. IV-4: Lineare Approximation der ermittelten Datenpaare einer Wasserstoffkalibrierung

Der Konzentration/Intensitätsverlauf von Wasserstoff hat aufgrund der QMS-Technik einen linearen Zusammenhang (rote Linie in Abb. IV-4):

$$y = a \cdot x(\text{Anteil}[\%]) + b \quad (4.01)$$

Der H₂-Anteil (x-Achse) nach der Plasmabehandlung ergibt sich durch einfaches Umstellen und kann direkt ermittelt werden:

$$x(\text{Anteil}[\%]) = (y - b) / a \quad (4.02)$$

Anhand des Korrelationskoeffizienten (0.99884) kann gezeigt werden, dass eine hohe Linearität gegeben ist. Lediglich sehr kleine H₂-Anteile zeigen etwas höhere Abweichungen der Messwerte untereinander. Da sich aber besonders kleine Anteile nur schwer messen lassen (i.d.R. größere Standardabweichungen), entspricht das Ergebnis den Erwartungen.

Der y-Abschnitt (b) weicht von Null ab, da Helium durch zweifache Ionisierung (He^{2+}) ebenfalls ein Signal bei $m/z = 2$ generiert. Dieses Signal zeigt allerdings nur sehr kleine Intensitäten ($\text{He}^+/\text{He}^{2+} \sim 0.2\%$ bzw. $\text{H}^{2+}/\text{He}^{2+} \sim 1\%$ vgl. Abb. IV-2), wodurch der Fehler minimal wird. Des Weiteren wurden bei allen Kalibrierungen die einzelnen Substanzen mit Helium verdünnt, wie es auch in den verschiedenen Produkt- und Eduktmessungen der Fall ist. Die zusätzliche Intensität, die durch das He^{2+} Signal generiert wird, ist dadurch in der Gerätekalibrierung von H_2 enthalten (Achsenabschnitt) und wird so kompensiert. Die oben durchgeführte Analyse zeigt, dass molekularer Wasserstoff innerhalb einer Messreihe sehr genau quantifiziert werden kann.

Des Weiteren ist es wichtig, dass die Geräte auch innerhalb längerer Zeiträume konstante Daten liefern. Deswegen wurden Kalibrierungen durchgeführt, die mehrere Tage auseinander lagen. Abb. IV-5 zeigt den Verlauf von drei Messreihen, die analog zu der oben beschriebenen Prozedur, an verschiedenen Tagen durchgeführt wurden:

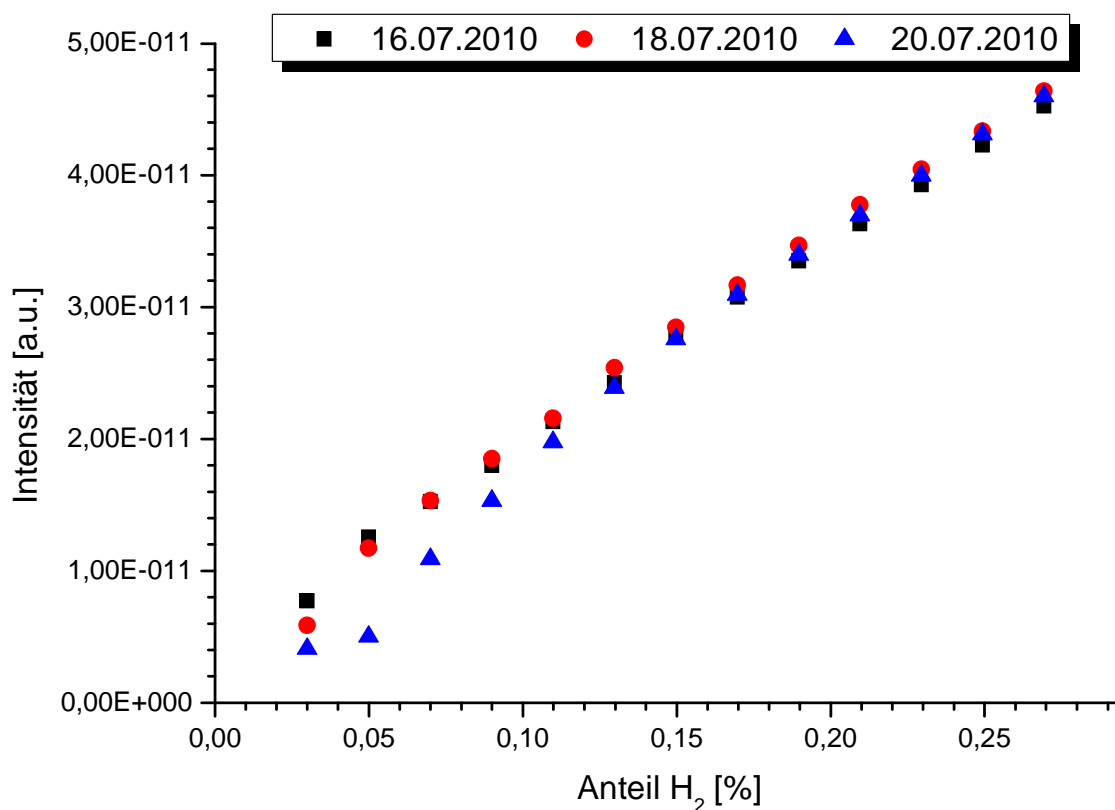


Abb. IV-5: Zusammenfassung der Datensätze von drei Kalibrierungen, die an verschiedenen Tagen durchgeführt wurden. Jede Farbe entspricht einen x,y-Datensatz einer zusammenhängenden Messreihe.

Die Messungen wurden gemittelt und anschließend linear approximiert. Die Ergebnisse sind in Abb. IV-6 illustriert.

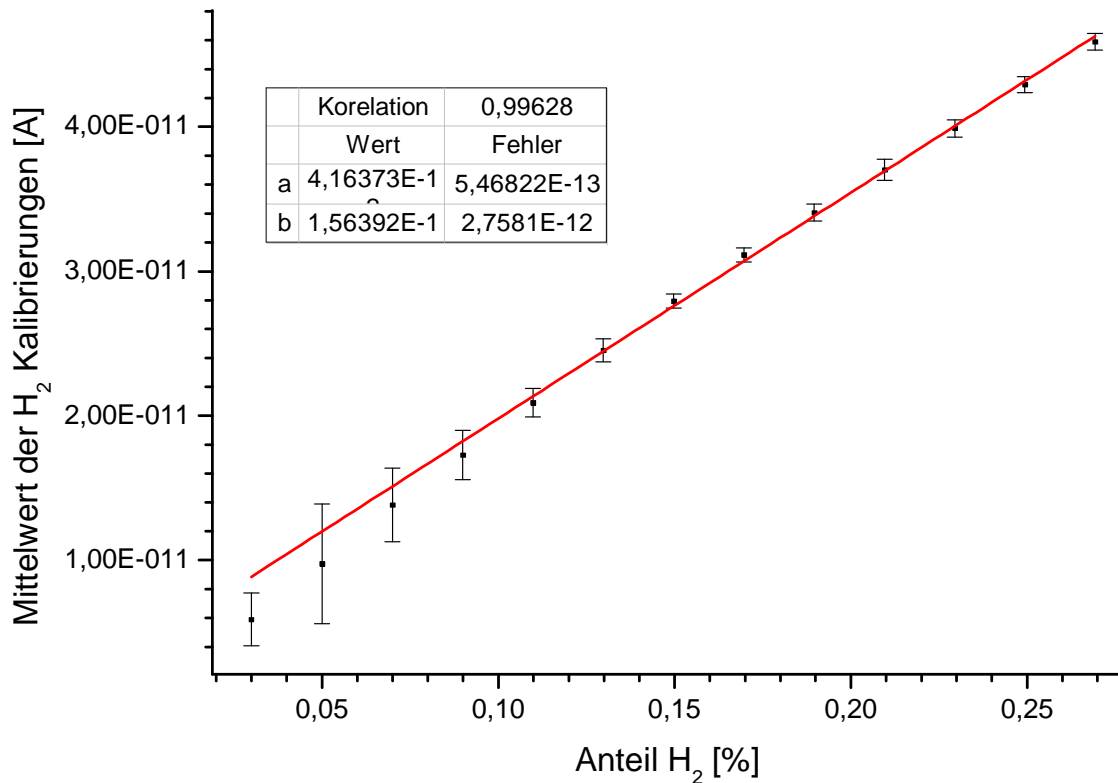


Abb. IV-6: Mittlung von drei Datensätzen, die an verschiedenen Tagen aufgezeichnet wurden

Auch hier sind die höchsten Standardabweichungen bei sehr kleinen H₂-Anteilen zu beobachten (siehe oben). Diese ist aber unkritisch zu bewerten:

Die kleinsten H₂-Anteile, die im Rahmen dieses Projektes gemessen wurden, liegen im Bereich um 0.10%, also außerhalb der größeren Standardabweichungen der Kalibrierung. Des Weiteren geht aus Abb. IV-5 hervor, dass die Messung vom 20.07.2010 im Anteilsbereich 0.3-0.7% Wasserstoff gegenüber den anderen beiden Messungen starke Abweichungen aufweist. Bei der Berechnung der Endergebnisse wurden Kalibrierreihen nicht berücksichtigt, die derartige Abweichungen aufwiesen. Die oben aufgeführten Darlegungen zeigen, dass molekularer Wasserstoff durch die Methodik ausreichend genau quantifiziert werden kann.

IV.2.b. Kohlenmonoxid

Das gasförmige Produktgemisch wurde neben einer massenspektroskopischen Untersuchung parallel mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie analysiert. Die Kalibrierung und die Verifizierung der Messdaten sind sehr komplex und sollen hier anhand des Beispiels von

Kohlenmonoxid dargelegt werden. Abb. IV-7 zeigt ein CO-FT-IR-Spektrum, wie es bei den durchgeführten Kalibrierungen bzw. den Experimenten gemessen wurde:

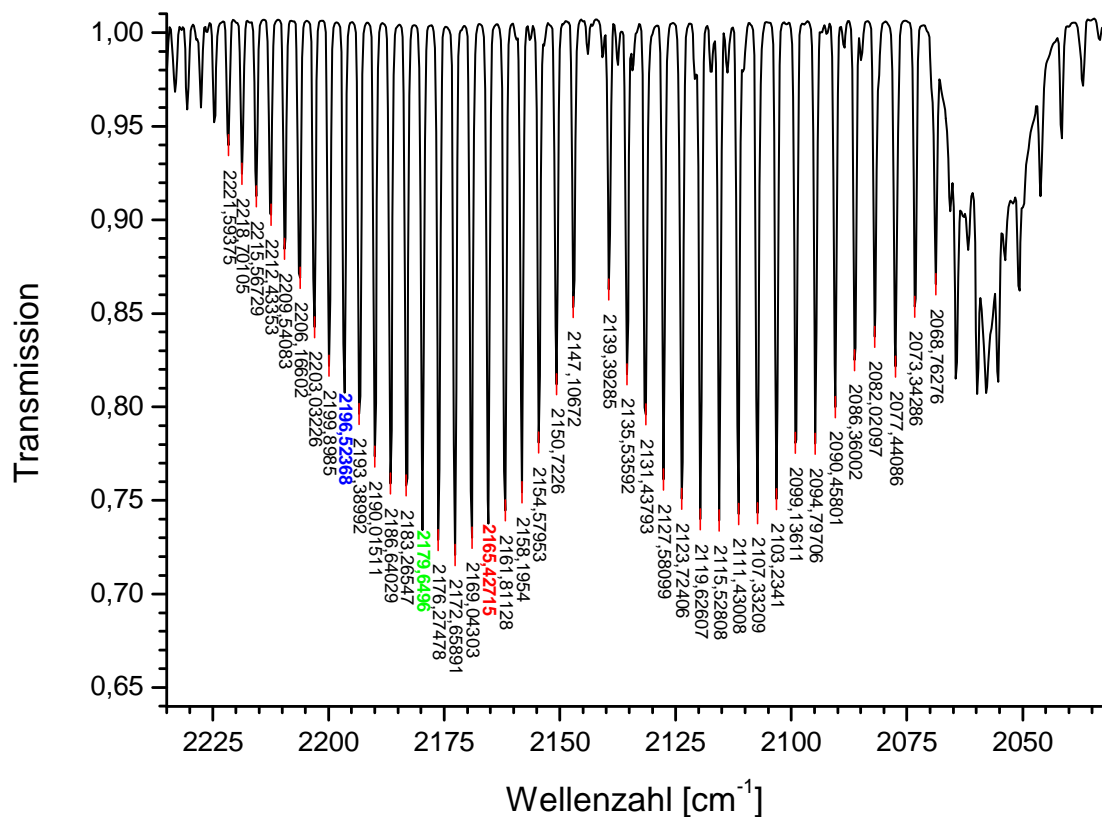


Abb. IV-7: CO-Rotationsspektrum. Die drei farblich herausgehobenen Signale wurden für verschiedene Testkalibrierungen eingesetzt (siehe Text).

Die Grundlage zur Konzentrationsermittlung mit optischen Messmethoden ist das Lambert-Beer-Gesetz, welches durch nachfolgende Gleichung (4.03) dargestellt wird:

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-\varepsilon \cdot c \cdot d) \quad (4.03)$$

wobei I die Intensität des eingestrahltten Lichtes [$\text{J/s} \cdot \text{m}^2$], ε der molare Extinktionskoeffizient [$\text{l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$], d die Pfadlänge [cm] und c die Konzentration [mol/l] ist. Die Transmission T (üblicherweise in % bzw. von 0-1 angegeben) ergibt sich aus dem Quotienten von I zu I_0 , wobei I das Probespektrum und I_0 das Hintergrundspektrum (100 mbar Helium) ist (siehe Abb. IV-8 und Gl. (4.03)).

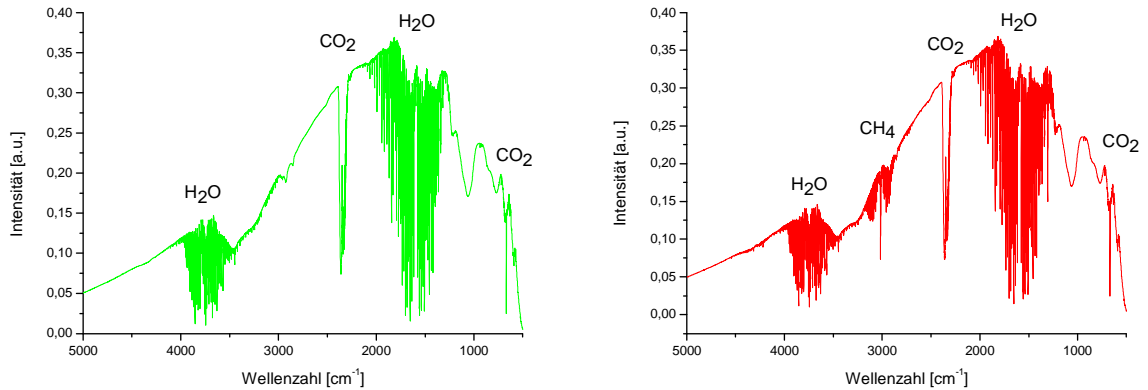


Abb. IV-8: Links das Hintergrundspektrum I_0 und rechts ein Absorptionsspektrum I des Eduktsgasgemisches. Der Quotient ergibt die Transmission.

Da die Grundlinie Schwankungen aufweist, wurde eine Grundlinienkorrektur der jeweils gemessenen Transmission T gegen die Transmission T_0 bei Wellenzahl 2417.33 cm^{-1} durchgeführt:

$$T = T - T_0 + 1 \quad (4.04)$$

Wellenzahl 2417.33 cm^{-1} wurde gewählt, da sich in der spektralen Umgebung keine signifikanten Signale befinden und das Rauschen klein ist (siehe IV.6.b S.71).

Es ergeben sich Transmission /Anteil-Koordinaten, die exponentiell approximiert wurden:

$$T = y_0 + A \cdot \exp(-R \cdot x) \quad (4.05)$$

wobei aus praktischen Gründen die Konzentration c durch den Anteil x ersetzt wurde. Dies ist direkt möglich, da die Bedingungen in der Detektionszone konstant gehalten werden. Über das ideale Gasgesetz kann die Gesamtmenge der Gasteilchen in der Multipasscell berechnet werden, bzw. die Gasanteile, die durch die MFC eingestellt werden.

Eine Mittlung über drei Messungen pro Anteil ergibt nachfolgende Approximationsfunktion, die in Abb. IV-9 dargestellt ist:

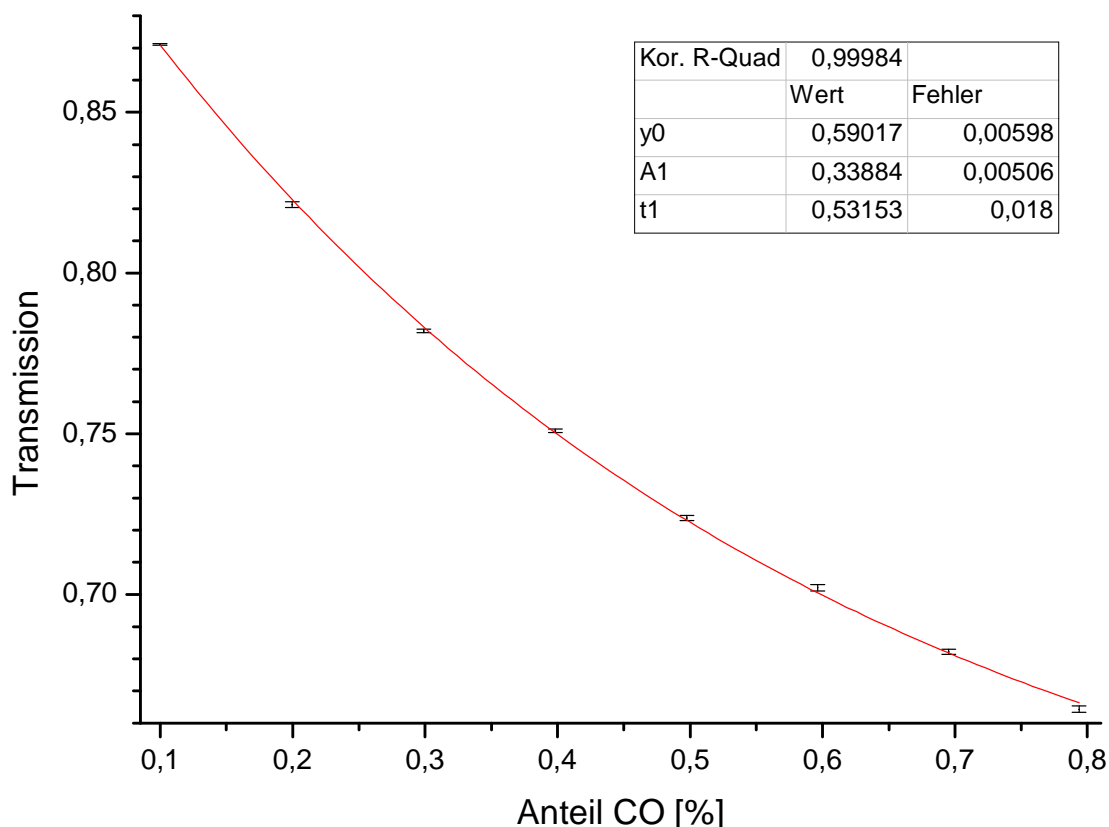


Abb. IV-9: Kalibrierung von CO. Jeder Datenpunkt wurde über 3 Messungen gemittelt und anschließend exponentiell approximiert.

Anhand dieser Darstellung wird gezeigt, dass die gemessenen Transmissionen von Messung zu Messung stabil sind (sehr kleine Fehlerbalken) und gut durch die gewählte Fit-Funktion angepasst werden (Korrelationskoeffizient). Die starke Abweichung vom Lambert-Beer-Gesetz, die durch A und y_0 der Gleichung (4.05) gegeben ist, ergibt sich aus der Schmalbandigkeit der CO-Rotations-Schwingungslinien und der in diesen Experimenten verwendeten Auflösung von 1 cm^{-1} bzw. 0.5 cm^{-1} (siehe IV.6.c S.71).

Wie zuvor in Kapitel IV.2.a geschildert wurde, müssen die Messsignale über längere Zeiträume konstant bleiben. Um zu prüfen, ob durch das FT-IR stabile Signale geliefert werden, werden an verschiedenen Tagen Kalibrierungen durchgeführt. Liefern diese Kalibrierungen identische Daten, können die Messwerte als ausreichend konstant angesehen werden. Als Beispiel sollen die Kalibrierungen herangezogen werden, die an drei unterschiedlichen Tagen durchgeführt wurden. Die Datensätze wurden gemittelt und schließlich in Abb. IV-10 dargestellt:

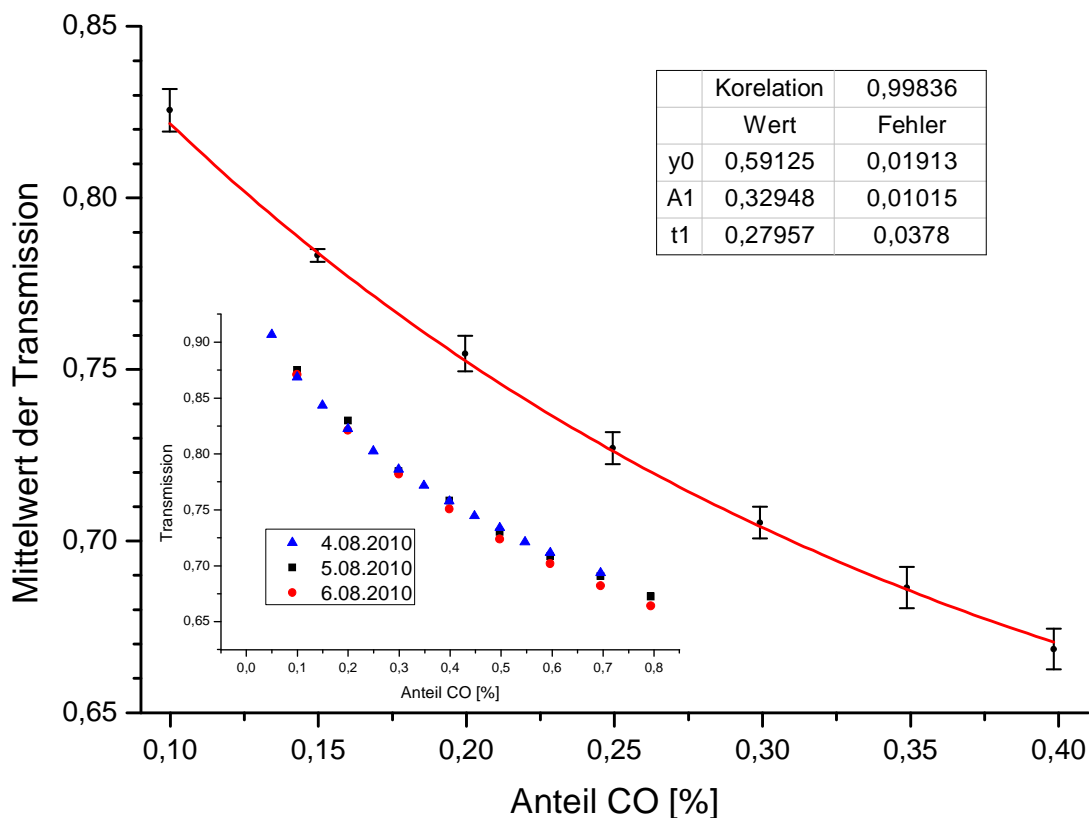


Abb. IV-10: CO-Kalibrierung; Mittlung über drei Datensätze, die an verschiedenen Tagen erstellt wurden. Die Transmission stammt von der Wellenzahl 2165.42716 (in Abb. IV-7 S.50 rot markiert). Der kleine Graph zeigt alle ermittelten Wertepaare.

Um die Richtigkeit der Kalibrierungen zu verifizieren werden ferner verschiedene CO-Rotations-Schwingungslinien untersucht. Die Signale bei den Wellenzahlen 2165 (rot), 2179 (grün) und 2196 cm^{-1} (blau) werden herausgegriffen (jeweils farblich in Abb. IV-7 S.50 markiert) und wie zuvor approximiert. Die drei Datensätze wurden in Abb. IV-11 dargestellt:

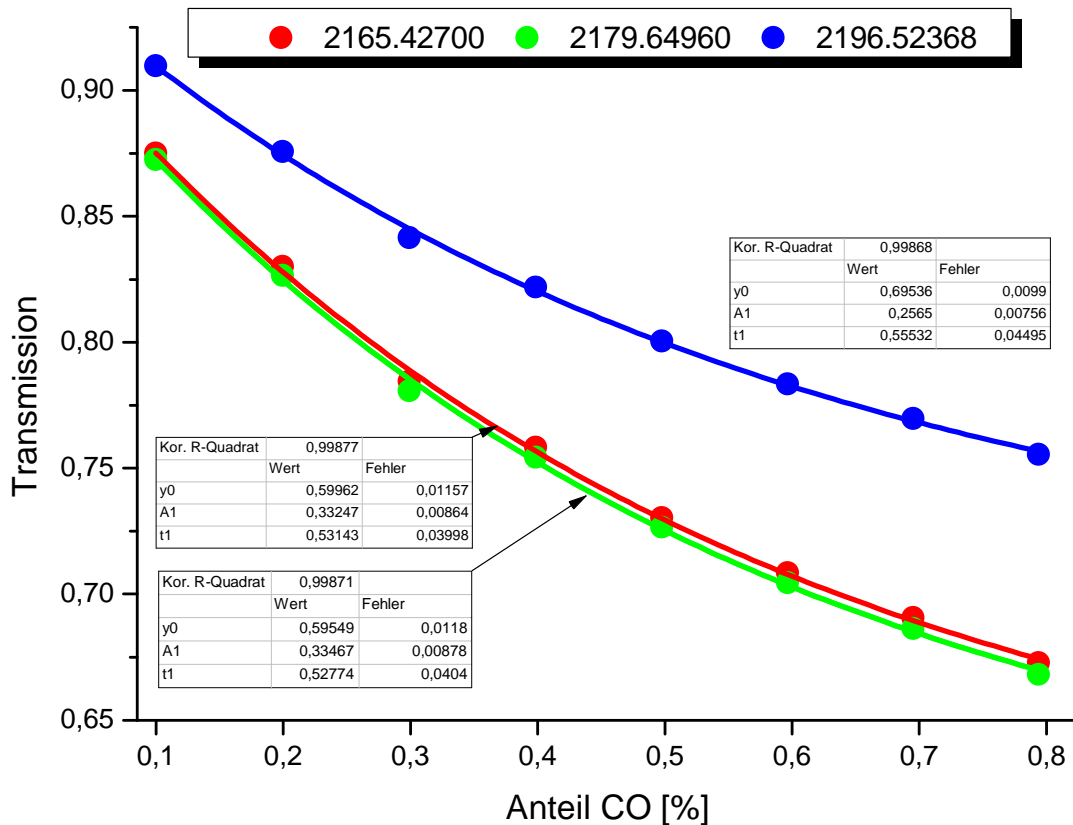


Abb. IV-11: Ermittelte Kalibrierungen für CO über drei verschiedene Wellenzahlen (siehe Abb. IV-7 S.50).

Alle drei Regressionsfunktionen wurden auf eine plasmabehandelte (30 bis 55 Watt) Gasmischung angewandt (6.6/8.4/585). Für Details wird auf Kapitel IV S.84 und V S.89 verwiesen. Durch Umstellen der Gleichung (4.06) nach

$$x(\text{Anteil}[\%]) = \ln \left[\frac{T - y_0}{A} \right] / R \quad (4.06)$$

ergeben sich direkt die Anteile des Kohlenmonoxids. Anschließend wurden die Anteile gegen die eingekoppelte Plasmaleistung aufgetragen und in Abb. IV-12 illustriert. Dabei sind in dem kleinen Graphen alle Messwerte getrennt dargestellt, während der große Graph die Mittlung über alle drei Werte zeigt. Die unterschiedlichen Farben in der kleinen graphischen Darstellung entsprechen den Signalen, die in Abb. IV-7 S.50 ebenfalls farbig markiert wurden.

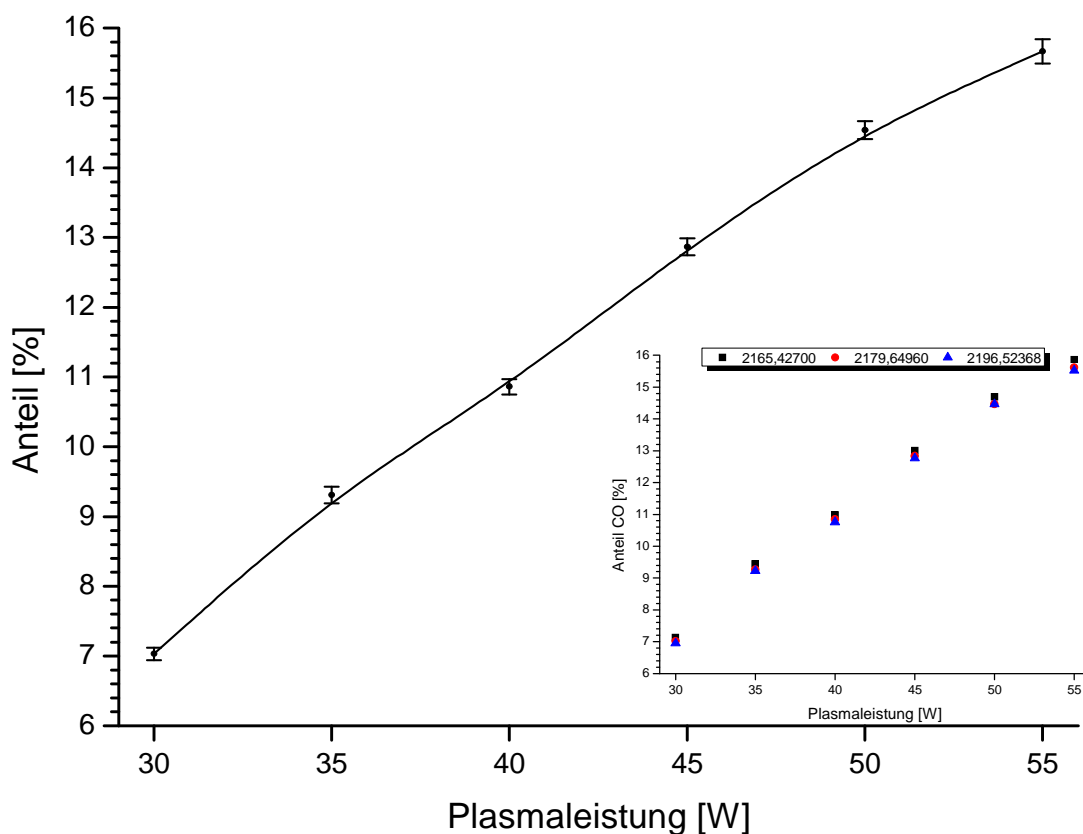


Abb. IV-12: Ermittelte Leistungs/Anteil Wertepaare durch die Gerätekalibrierung auf verschiedene Signale im CO-Spektrum.

Es ist ersichtlich, dass die so ermittelten Anteile gut übereinstimmen. Somit ist sichergestellt, dass durch die Kalibrierung einer Substanz durch verschiedene Signale die gleichen Anteile erhalten werden. Ferner wurde gezeigt, dass die Erfassung eines einzelnen Signals ausreicht, um die Anteile einer Substanz bestimmen zu können.

IV.2.c. Formaldehyd

Formaldehyd sowie Methanol wurden nicht gasförmig in die Apparatur geleitet, sondern als Flüssigkeit in eine Verdampfungskammer injiziert und in die Detektionszone evaporiert. Dazu wurde eine Hamilton-Spritze (10 µl) verwendet. Abb. IV-13 zeigt den modifizierten Aufbau, wie er zur Kalibrierung der Apparaturen für eine flüssige Probenaufgabe verwendet wurde.

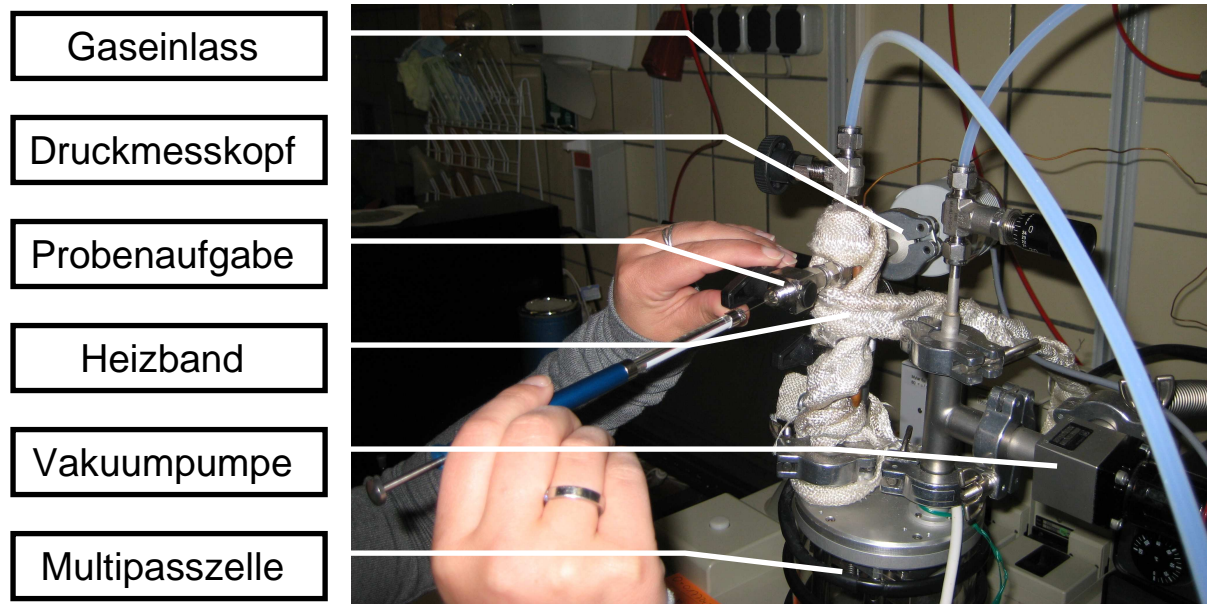


Abb. IV-13: Verdampfungskammer zur Evaporation flüssiger Proben. Die Probe wird durch eine Hamilton-Spritze injiziert und anschließend in die Multipasszelle durch ein Ventilsystem quantitativ überführt.

Die Multipasscell ist mit einem Druckmesskopf der Firma Pfeiffer ausgestattet (siehe III.2.d S.41). Zusätzlich können die Multipasscell und der Verdampfungsbereich durch das bereits in Kapitel III.2.c S.41 vorgestellte Vakuumsystem evakuiert werden (Enddruck ca. $1\text{E-}2$ mbar). Der gesamte Verdampfungsbereich, einschließlich aller Hähne und Ventile, sowie die Zuleitung in die Multipasscell, werden durch ein Heizband (Firma Pilz 250 W) und der im III.2 S.38 vorgestellten Regeleinheit auf ca. 80°C temperiert. Die Detektionszone kann durch einen Kugelhahn, der sich unterhalb der Probenaufgabe befindet, vom Verdampfungsbereich abgetrennt werden (nicht sichtbar in Abb. IV-13). Über ein Nadelventil (Gaseinlass) kann Helium, oder ggf. andere Gase, in die Messkammer eingeleitet werden. Der Verdampfungsbereich kann so auf Normaldruck gebracht werden bzw. die Messkammer auf 100 mbar.

Die Probenaufgabe wurde folgendermaßen durchgeführt:

1. Evakuierung der Mess- und Verdampfungskammer
2. Mess- und Verdampfungskammer werden durch den Kugelhahn getrennt
3. Verdampfungskammer wird durch Helium auf Atmosphärendruck gebracht
4. Probe wird injiziert
5. Vakuumpumpe wird durch ein Ventil abgetrennt
6. Kugelhahn zwischen Mess- und Verdampfungskammer wird geöffnet; die injizierte Probe wird in die Detektionszone evaporiert.

7. Das gesamte System wird über den Gaseinlass mit Helium auf 100 mbar gebracht.
8. Die Probe wird vermessen.

Der Gesamtanteil der injizierten Substanz wurde über das ideale Gasgesetz abgeschätzt. Dafür muss das Volumen der gesamten Messeinrichtung bekannt sein. Über ein Druckausgleichsverfahren wurde das Gesamtvolumen der Messkammer bestimmt (2.21 Liter). Das Volumen der Probenkammer ist sehr klein, gegenüber der Messkammer (0.23%), wodurch eine quantitative Überführung ermöglicht wird.

Die Kalibrierung der Apparatur soll hier anhand des Beispiels von Formaldehyd geschildert werden: Zur Kalibrierung durch Formaldehyd wurde eine 36.5% wässrige CH_2O Lösung (durch Methanol stabilisiert) verwendet. Es ist eine zusätzliche Verdünnung von 1:10 nötig, damit die im Experiment entsprechend gemessenen Transmissionen erhalten werden. Es wurden in 1 μl Schritten 1-7 μl in die Verdampfungskammer eingespritzt und vermessen.

Durch Abb. IV-1 S.43 bzw. Abb. VI-7 S.106 (Ausschnittsvergrößerung) kann gezeigt werden, dass Formaldehyd bei 1745 cm^{-1} einen klar isolierten Peak aufweist. Das Signal ist der Q-Zweig der CO-Valenz Schwingung. Daher wurde dieses Signal zur Gerätekalibrierung von CH_2O herangezogen. Nach der bereits vorgestellten Grundlinienkorrektur (siehe IV.5.a S.65) wurden die Transmissions/Anteil-Koordinaten wiederum durch die in Gleichung (4.05) vorgeführte exponentielle Funktion angefitet und graphisch in Abb. IV-14 dargestellt:

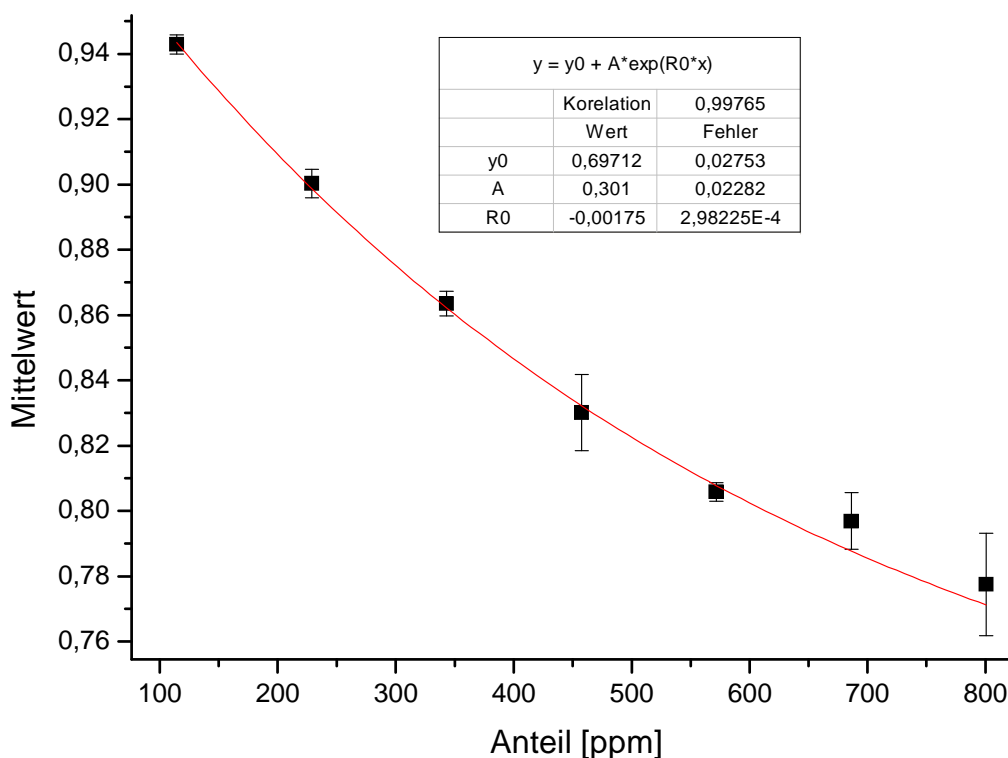


Abb. IV-14: Exponentiell angefitete Datenpaare für die Kalibrierung der Apparatur für Formaldehyd

Auch hier kann ein guter Korrelationskoeffizient (0.99765) erreicht werden. Größere Fehler treten hauptsächlich in den kleineren Transmissionsbereichen auf (starke Abschwächung der Signale). Hier führen schon kleine Schwankungen der Basislinie zu großen Fehlern.

IV.2.d. Zusammenfassung der Kalibrierdaten

Die Tab IV-3 und Tab IV-4 fassen alle Kalibrierdaten zusammen; in Tab III-1 sind die Kalibrierungen für das QMS zu finden und in Tab IV-4 sind die Daten für das FT-IR zusammengefasst. Auf die Darstellung der Fehler wurde verzichtet, da sie bei den Kalibrierungen sehr klein waren (siehe IV.1 S.43-55).

Tab IV-3: Kalibrierungen für das QMS; Approximation durch $y=ax+b$

Stoff	m/z	a [%]	b [%]
Wasserstoff	2	1,562E-10	0.048E-10
Ethan	30	1,934E-12	0,176E-12
Methan	15	3,485E-11	0,271E-11
Kohlendioxid	44	4,193E-11	0.054E-11

Tab IV-4: Kalibrierungen für das FT-IR; Approximation durch $y=y_0+A_0\cdot\exp[x\cdot R]$

Stoff	Signal [cm^{-1}]	y_0 [%]	A	R
Kohlenmonoxid	2165	0,6373	0,2962	-0,4338
Formaldehyd	1745	0.6971	0.3010	-0.0017
Acetylen	729	0,1584	0,6001	-23,5728
Ethylen	950	0,2851	0,6666	-9,6463
Methan	1305	0,0688	0,4803	-0,7353
Kohlendioxid	2350	0,2547	0,6269	-0,3625

IV.3. Bestimmung der Verunreinigung durch Laborluft

Im Rahmen der hier geschilderten Plasmaexperimente muss sichergestellt werden, dass der Eduktgasstrom möglichst frei von Verunreinigungen ist. Verunreinigungen können unerwünschte Nebenreaktionen initiieren. Vor allem Sauerstoff stellt ein besonderes Problem dar. Er kann eine zusätzliche Quelle für sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen sein. CH_2O und/oder CH_3OH könnten auf diesem Wege gebildet werden, ohne dass ein O-Atom des

Charakterisierung des Aufbaus

Kohlendioxides involviert ist. Um den Restluftanteil zu bestimmen wurde das Standardadditionsverfahren angewendet:

Eine Restgasanalyse durch das QMS ergaben mehrere Signale, die durch die Umgebungsluft generiert werden (m/z 28, 32 und 40).

Durch einen MFC wurden kleine Mengen an N_2 (m/z 28) zu dieser Verunreinigung beigemischt und die jeweiligen Signalintensitäten ermittelt. In Abb. IV-15 wurde die Intensität gegen den hinzuaddierten Anteil aufgetragen und linear approximiert. Die Extrapolation auf den Wert $y = 0$ ergibt einen negativen Zahlenwert, der durch Multiplikation mit -1, die N_2 Konzentration ergibt, die sich in der Plasmakammer befunden hat.

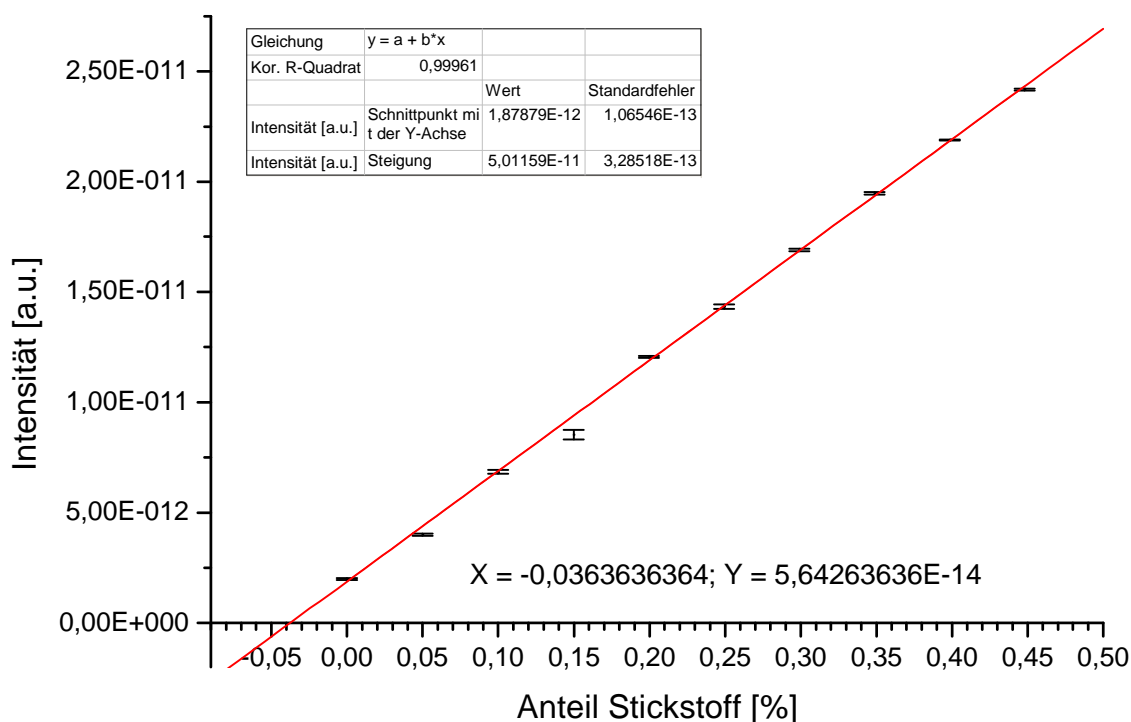


Abb. IV-15: Ermittelte Intensitäts/Anteil Datenpaare durch Beimischung von bekannten Stickstoffmengen zum Restluftanteil. Das Stickstoffsignal bei m/z 28 wächst dadurch linear an und eine Restgasanalyse über das Standardadditionsverfahren wird ermöglicht.

Luft besteht aus ca. 78% N_2 und 21% O_2 . Da eine Stickstoffkonzentration von 0.0364% in der Arbeitskammer vorliegt, kann geschlussfolgert werden, dass sich ein Restsauerstoffanteil von 0.0098% (ca. 100 ppm) in der Arbeitskammer befindet. Es kann also ausgeschlossen werden, dass ein Produkt wie Formaldehyd in größeren Mengen durch eine Nebenreaktion über einen O_2 Kanal gebildet wird. In den verschiedenen Produktströmen wurden CH_2O Anteile von bis zu 2.5% gefunden (siehe VI.1.g S.105), die nur gebildet werden können, wenn ein Sauerstoffatom des CO_2 involviert ist.

IV.4. Empfindlichkeiten und Nachweisgrenzen

An dieser Stelle werden die Nachweisgrenzen und Empfindlichkeiten der eingesetzten Apparaturen herausgearbeitet und dargelegt.

Dieses Unterkapitel befasst sich mit dem Leistungsvermögen der eingesetzten Geräte; es werden Beispiele gezeigt, wie die Nachweisgrenzen bestimmt wurden (IV.4.a S.60). Der letzte Teil des Kapitels befasst sich mit der Querempfindlichkeit des FT-IR bezüglich verschiedener Kohlenwasserstoffe (IV.5.b S.66).

IV.4.a. Nachweisgrenze von Sauerstoff (QMS)

Um ein Molekül durch QMS-Spektroskopie nachweisen zu können, muss ein Mindestionenstrom überschritten werden, der durch verschiedene Geräteparameter gegeben ist. Dieser liegt in den hier geschilderten Experimenten bei ungefähr $1\text{-}2\text{E-}17$ Ampere. Der Mindestionenstrom wird nicht von jedem Molekül oder Atom bei der gleichen Konzentration erreicht. Substanzen mit sehr hohen Ionisierungsenergien und sehr kleinen Stoßquerschnitten benötigen sehr hohe Konzentrationen, um den Mindestionenstrom zu erreichen. Argon besitzt sehr kleine Nachweisgrenzen und wird im Allgemeinen für die Charakterisierung von Massenspektrometern von deren Herstellern angegeben (hier $>5\text{E-}12$ mbar^[44]).

Es ist allerdings sinnvoll, die Nachweisgrenzen für andere Moleküle zu bestimmen. Dieses wird hier am Beispiel des Sauerstoffmoleküls durchgeführt. Dabei wurden so hohe O₂-Anteile bzw. Laborluft in die Apparatur überführt, bis neben dem m/z 32 Signal auch die beiden Isotopensignale m/z 33 und 34 (siehe Abb. IV-16) durch das QMS erfasst werden können. Anschließend wurde der gemessene Ionenstrom gegen den Anteil von O₂ aufgetragen und durch Abb. IV-16 illustriert.

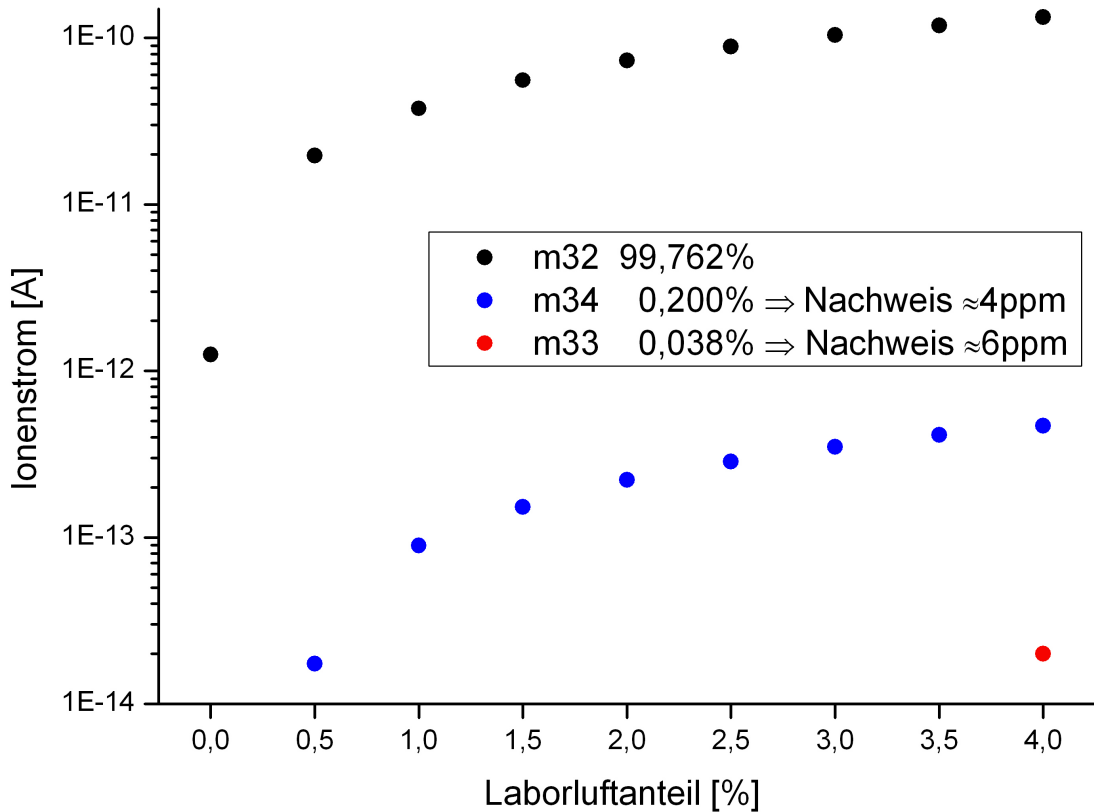


Abb. IV-16: Zugabe von reinem Sauerstoff zum Restgas in der Apparatur; Bei 0.5% kann das Isotopensignal von O_2 bei m/z 34 bzw. bei 4.0% das Signal bei m/z 33 nachgewiesen werden.

Die gemessene Intensität von m/z 32 bei 0% Laborluft stammt vom Restluftanteil, der sich im Aufbau befindet (siehe IV.3 S.58). Durch den 10 cm³ MFC wurde Laborluft in 0.5% Schritten in die Apparatur eingeleitet. Durch die Erhöhung des Sauerstoffanteils tritt ein Signal bei m/z 34 auf, welches durch $^{18}O^{16}O$ generiert wird.

Der Isotopenanteil von ^{18}O liegt bei ca. 0.2% und kann zur Abschätzung der NWG herangezogen werden. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Wahrscheinlichkeit einer $^{18}O^{16}O$ Kombination doppelt so hoch ist, wie bei einem einzelnen O-Atom (0.4%):

Anteil Luft 0.5% oder 5.000 ppm \Rightarrow Anteil $^{32}O_2 = 1.000$ ppm \Rightarrow Anteil $^{34}O_2 = 4$ ppm \Rightarrow NWG

Durch weiteres Beimischen von Laborluft (4.0%) tritt schließlich das Signal m/z 33 in Erscheinung, das aus der Kombination eines ^{16}O mit einem ^{17}O stammt (0.038%). Analog zur oben geschilderten Abschätzung erfolgt eine zweite durch das $^{17}O^{16}O$ Molekül (0.076%):

Anteil Luft 4.0% oder 40.000 ppm \Rightarrow Anteil $^{32}O_2 = 8.000$ ppm \Rightarrow Anteil $^{33}O_2 = 6$ ppm \Rightarrow NWG

Eine Zusammenfassung der NWGs kann in Kapitel IV.4.c S.64 nachgelesen werden.

IV.4.b. Nachweisgrenzen von Kohlenmonoxid (FT-IR)

Analog zu den Nachweisgrenzen des QMS müssen auch die des FT-IR bekannt sein. Die Prozedur wird hier anhand des Beispiels CO verdeutlicht:

1. In die Detektionszone wird eine Gasmischung von 0.1% CO in Helium eingeleitet
2. Messbereich wird von Pumpe und Gaseinlass abgetrennt
3. Gasmischung wird vermessen
4. Druck im Messbereich wird halbiert und mit Helium auf 100 mbar aufgefüllt
5. Halbierte Konzentration wird vermessen
6. Prozedur 4 und 5 wird solange wiederholt, bis die Signale sehr klein werden

Die Bedingung für die eindeutige Identifizierung eines Signals wird erfüllt durch Gl. (4.07).

$$\frac{\text{Signal}}{\text{Rauschen}} \geq 2 \quad (4.07)$$

Die gemessenen FT-IR Spektren bei verschiedenen CO-Anteilen sind in Abb. IV-17 dargestellt. Eine detaillierte Rauschanalyse ist in Kapitel IV.6-c S.68 zu finden.

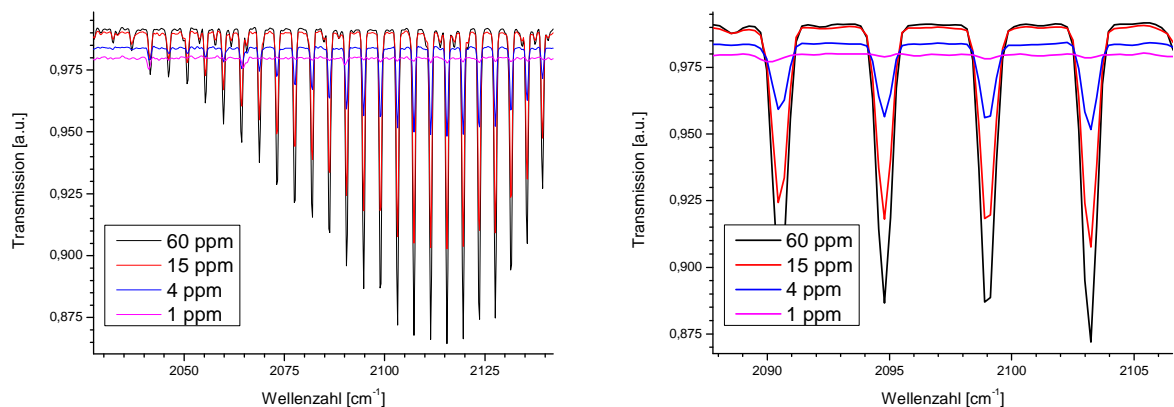


Abb. IV-17: Gemessene Transmissionen bei sehr kleinen CO-Anteilen. Links ist der P-Zweig des CO-Moleküls zu sehen und rechts eine Ausschnittsvergrößerung.

Im linken Teil von Abb. IV-17 ist deutlich die Verringerung des Signals zu erkennen. Durch das Auftragen des Signal/Rauschverhältnisses gegen die eingesetzten CO-Anteile kann die NWG bestimmt werden (Abb. IV-18). Das Rauschen basiert auf dem Signal bei Wellenzahl 2417.33 cm^{-1} .

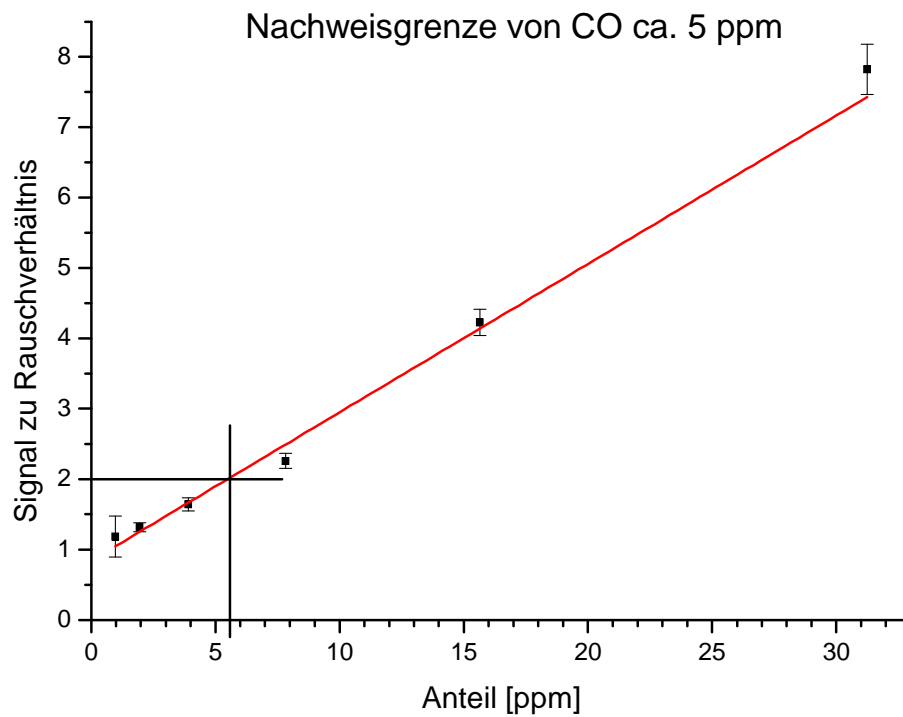


Abb. IV-18: Graphische Ermittlung der NWG des CO-Moleküls. Als NWG wurde ein Signal/Rauschverhältnis von 2 gewählt.

An der y-Position $S/R=2$ kann direkt die NWG von CO abgelesen werden; es ergibt sich ein Zahlenwert von etwa 6 ppm.

IV.4.c. Zusammenfassung der Nachweisgrenzen

Alle ermittelten NWGs sind erheblich kleiner, als die geringsten im experimentellen Rahmen ermittelten Anteile, die in den Produktströmen gefunden wurden. Alle NWGs sind <10 ppm und damit um einen Faktor von jenseits der 100 besser, als es nötig wäre. In Tab IV-5 sind alle Nachweisgrenzen zusammengefasst.

Tab IV-5: Zusammenfassung aller ermittelten Nachweisgrenzen

Stoff	Gerät	Nachweisgrenze	
Kohlenmonoxid	FT-IR	~ 6	ppm
Formaldehyd	FT-IR	~ 5	ppm
Methanol	FT-IR	~ 5	ppm
Acetylen	FT-IR	~ 5	ppm
Ethylen	FT-IR	~ 5	ppm
Sauerstoff	QMS	~ 3	ppm

Methan und Kohlendioxid wurden nicht in Tab IV-5 mit aufgenommen, da deren Konzentrationen wesentlich größer sind, als bei den Produkten. Die NWG dieser Moleküle liegen im gleichen Bereich, wie bei den Produktmolekülen.

IV.5. Auflösevermögen

Das spektrale Auflösevermögen (kurz Auflösung) gibt an wie gut zwei verschiedene Signale einer Probe, die ähnliche Positionen im Messspektrum aufweisen, voneinander unterschieden werden können. Für ein FTIR-Spektrometer gilt der Zusammenhang

$$\tilde{\nu}_x - \tilde{\nu}_y = \Delta \tilde{\nu} = \frac{1}{d}. \quad (4.08)$$

Wobei ν für die betrachteten Wellenzahlen [cm^{-1}] steht und d für den Weg, den der Spiegel des modifiziertes Michelson-Interferometer („Rocksolid“) zurücklegen muss, um die gewünschte Auflösung zu gewährleisten; für eine Auflösung von 0.5 cm^{-1} muss der Spiegel eine Wegdifferenz von 2 cm zurücklegen. Je größer der Spiegelweg, desto besser ist also die Auflösung. Die Messzeit wird allerdings verlängert und das Rauschen nimmt ebenfalls zu. Um entscheiden zu können, ob zwei Signale als aufgelöst zu betrachten sind, kann das Rayleigh-Kriterium angewendet werden^[50]:

Zwei Signale annähernd gleicher Intensität gelten dann als aufgelöst, wenn zwischen den Maxima des einhüllenden Signals, die Signalintensität auf mindestens 80% fällt^[50] (siehe Abb. IV-19Abb. IV-19:)

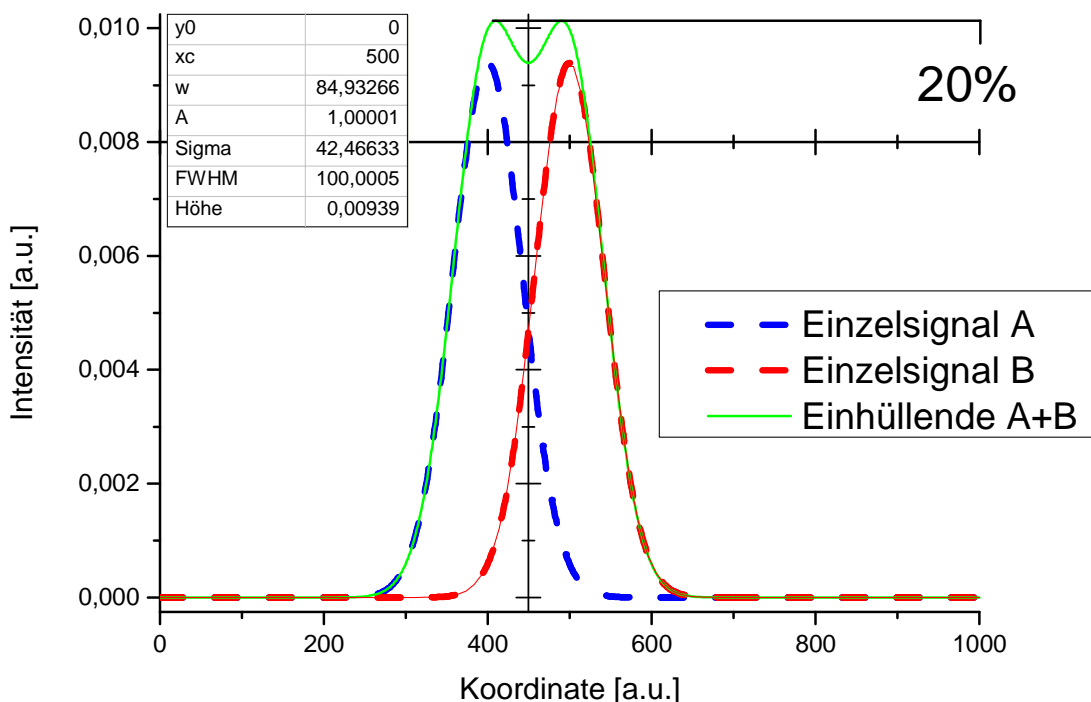


Abb. IV-19: Zwei Einzelsignale (gestrichelte rote und blaue Linien) ergeben im Spektrum ein einzelnes Signal. Die Einhüllende wird durch eine grüne Linie dargestellt. Nach dem Rayleigh Kriterium sind die Signale in diesem Beispiel nicht aufgelöst, da das Tailing <20% ist.

IV.5.a. FT-IR

Der Linienabstand einer Rotations-Schwingungsstruktur ist bei dem CO-Molekül vergleichsweise klein. Dieses beruht auf dessen sehr kleiner Rotationskonstante^[47], da die Dreifachbindung des CO-Moleküls sehr stark und somit sehr kurz ist (kleines Trägheitsmoment I und große Rotationskonstante B). Die nachfolgenden Abbildungen Abb. IV-20.a-d zeigen das CO-Rotation-Schwingungsspektrum bei verschiedenen Auflösungen (1, 2, 3 und 5 cm^{-1}).

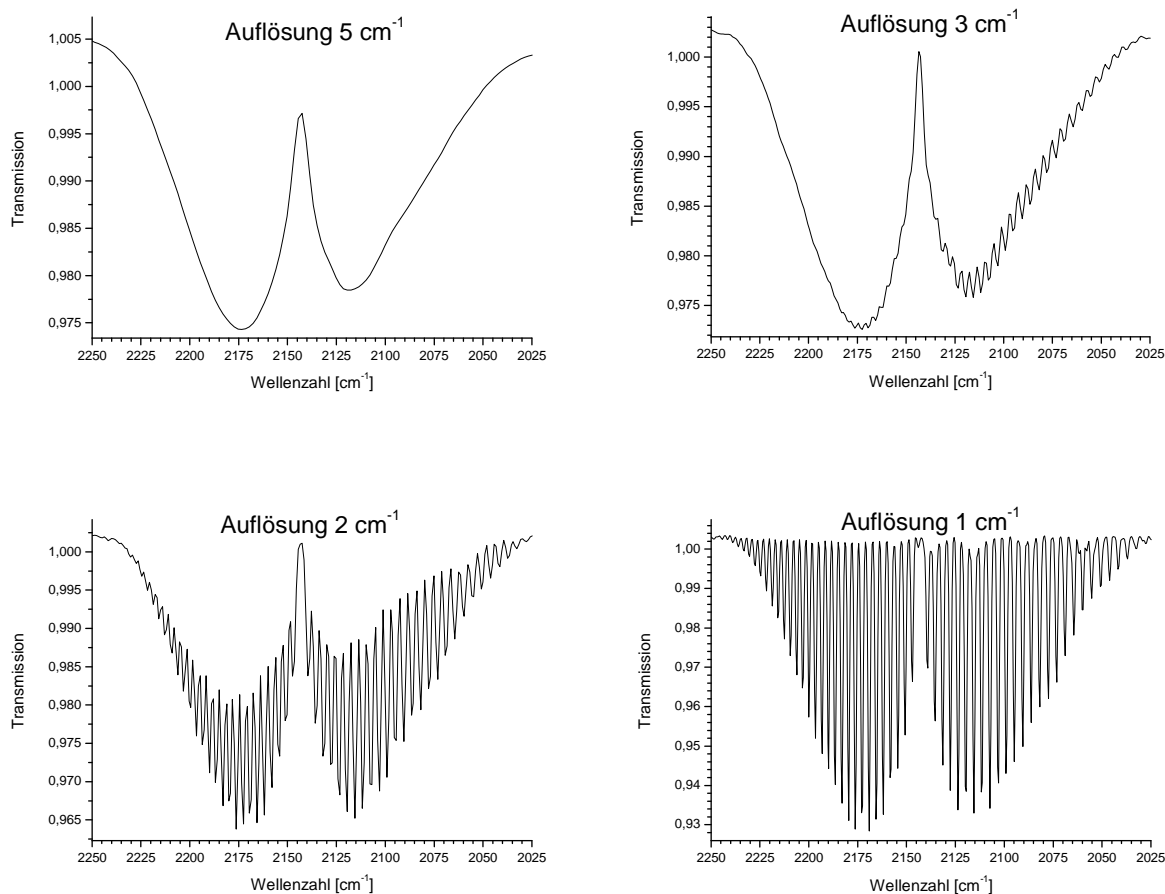


Abb. IV-20.a-d: Von links oben nach rechts unten ist das Rotations-Schwingungsspektrum von Kohlenmonoxid zu sehen, welches bei verschiedenen Auflösungen spektroskopiert wurde.

Bei einer Auflösung von 5 cm^{-1} (Abb. IV-20.a bzw. oben links) ist CO spektral nicht rotationsaufgelöst. Wird die Auflösung am FTIR-Spektrometer auf 3 cm^{-1} erhöht, so ist eine Rotationsauflösung im Bereich des P-Zweiges (links) bereits zu erkennen. Das Rayleigh-Kriterium ist also für den P-Zweig gerade erfüllt, für den R-Zweig allerdings nicht. Eine Auflösung von 2 cm^{-1} erfüllt schließlich gänzlich das Rayleigh-Kriterium für beide Zweige. Um eine Reduzierung der Signalintensität zwischen zwei benachbarten Signalen zu erreichen, muss eine Auflösung mit mindestens 1 cm^{-1} gewählt werden.

IV.5.b. Querempfindlichkeiten des FT-IR

Neben dem Edukt Methan werden durch die Plasmabehandlung der biogasähnlichen Gasmischungen weitere Kohlenwasserstoffe generiert. Neben den quantifizierten Produkten Ethan, Ethen und Ethin, können weitere höhere Kohlenwasserstoffe qualitativ bestimmt werden. In den QMS-Spektren können Kettenlängen bis zu C5 identifiziert werden (siehe

Abb. VI-18 S.121). Anders als bei Ethan können für die höheren KWs keine spezifischen Signale im QMS-Spektrum oder im FTIR-Spektrum gefunden werden. Die nachfolgende Analyse soll zeigen, dass eine Analyse der KWs über die IR-aktive CH-Valenzschwingung nicht möglich ist. In Abb. IV-21 sind die drei KW CH_4 (schwarz), C_2H_6 (rot) und C_3H_8 (blau) nebeneinander dargestellt.

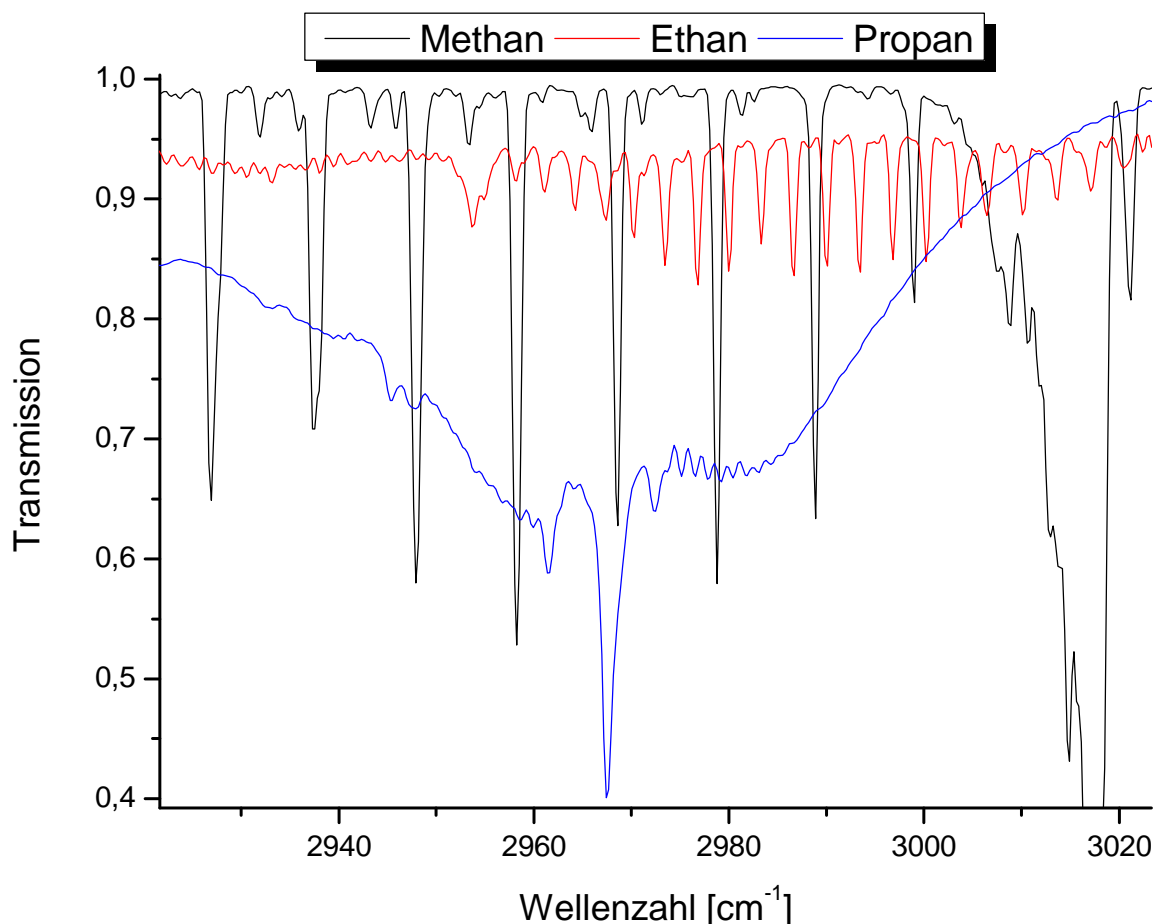


Abb. IV-21: Allgemeiner spektraler Bereich für CH-Valenzschwingungen; parallele Darstellung der ersten drei gesättigten Kohlenwasserstoffe bei einer Auflösung von 0.5 cm^{-1} .

Es ist zu erkennen, dass Methan und Ethan eine ausreichend kleine Querempfindlichkeit zueinander aufweisen, um getrennt voneinander analysiert werden können. Beide Spektren werden allerdings durch das Propan überlagert. Solange ausschließlich CH_4 und C_2H_6 im Produktgemisch zu finden sind, sollten beide KWs über die hier geschilderte FTIR-Methode quantifiziert werden können. Sobald höhere KWs anwesend sind, ist ein paralleler Nachweis nicht mehr möglich. Um diesen Befund zu verdeutlichen, wurde eine Analyse von Ethan parallel durch beide Analysemethoden durchgeführt und durch Abb. IV-22.a-b dargestellt. Der Ethananteil wurde gegen die Leistung aufgetragen.

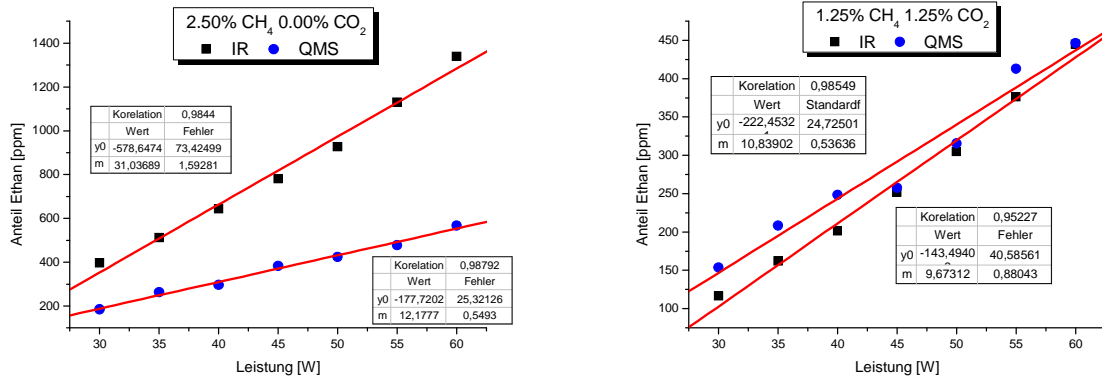


Abb. IV-22.a-b: Parallele Quantifizierung von Ethan durch das QMS- und das FTIR-Spektrometer für zwei verschiedene Gasmischungen.

Werden Gasmischungen mit hohen Methananteilen durch den Plasmareaktor konvertiert, weichen die durch die beiden Methoden quantifizierten Anteile von Ethan stark voneinander ab (links). Dieses gilt insbesondere bei höheren Leistungen. Bei Gasmischungen mit geringeren Methananteilen (rechts) stimmen die ermittelten Anteile besser überein. Das deutet auf die Anwesenheit von höheren KWs (wie C₃H₈) hin, die eine Analyse des Produktgemisches erschwert. Daher ist eine Quantifizierung der KWs über das FTIR-Spektrometer nicht möglich.

IV.6. Rauschanalyse

Bei physikalisch-(chemischen)-Messmethoden wird das Rauschen als unspezifische Störgröße bezeichnet. Das Rauschen hat verschiedene Quellen; so schwankt z.B. beim Photonenrauschen die Anzahl der Photonen, die von der Lichtquelle abgestrahlt werden. In diesem Kapitel soll nicht auf die Herkunft des Rauschens eingegangen werden, sondern auf dessen Größe.

IV.6.a. Rauschen

Durch Mehrfachmessungen lässt sich das Signal/Rauschverhältnis verbessern. Es folgt Gleichung (4.09), wobei f für den Verbesserungsfaktor des Rauschens steht.

$$f_{\text{Rauschen}} \sim \sqrt{n}, \quad (4.09)$$

wobei n die Anzahl der Messungen darstellt, über die der Wert gemittelt wurde. Wird also eine Einzelmessung mit einer verglichen, die über 4 Messungen gemittelt wurde, so müsste diese Messung ein nur halb so starkes Rauschen aufweisen. Um dies zu verdeutlichen sind in Abb. IV-23 vier verschiedene Mittlungen dargestellt (1, 4, 9 und 16 Mittlungen). Alle Messungen wurden mit reinem Helium (100 mbar) bei einer Auflösung von 0.5 cm^{-1} durchgeführt.

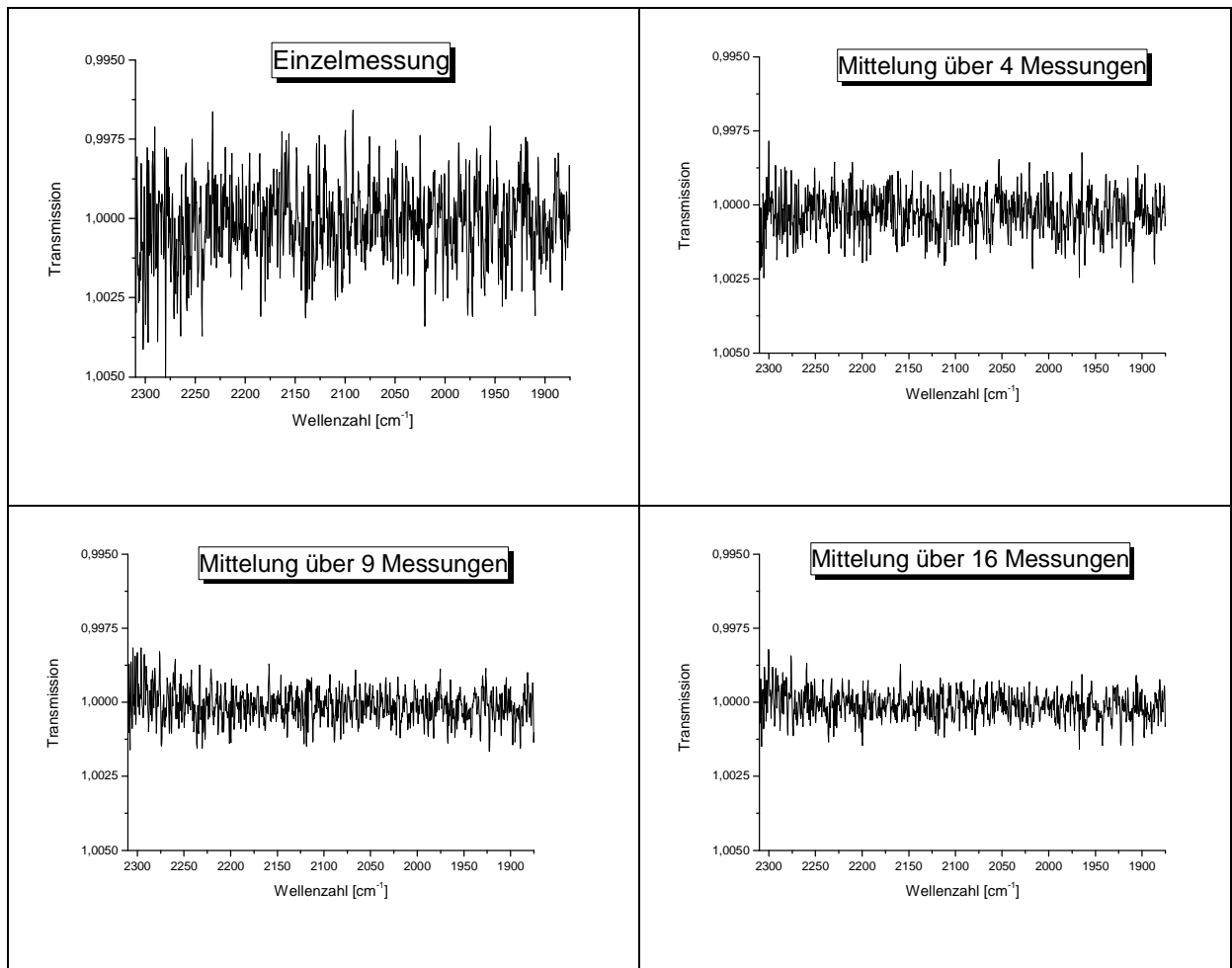


Abb. IV-23.a-d: Verbesserung des Rauschens durch verschiedenen Mittlungen. Links oben (a) ist eine Einzelmessung dargestellt. Die Verbesserung durch häufigere Mittlung ist klar zu erkennen. Unten rechts (d) ist eine Mittlung der spektralen Bereiches über 16 Einzelmessungen dargestellt.

Durch eine Analyse der Standardabweichungen können schließlich die Verbesserungsfaktoren erhalten werden. Tab IV-6 fasst dies detailliert zusammen:

Tab IV-6: Zusammenfassung der aus Abb. IV-23.a-d ermittelten Daten.

Einzel- messungen	Transmission		Standard- abweichung	Verbesserungsfaktor	
	Minimum	Maximum		Bestimmt	Erwartet
1	0,99657	1,00522	0,00118	1	1
4	0,99784	1,00263	6,6615E-4	1,77137	2
9	0,99816	1,00167	5,24993E-4	2,24765	3
16	0,99821	1,00159	4,34276E-4	2,71717	4

Aus einem rein statistischen Rauschen (Gauschrauschen) sollten sich die Verbesserungsfaktoren 2, 3 und 4 ergeben (siehe Abb. IV-24).

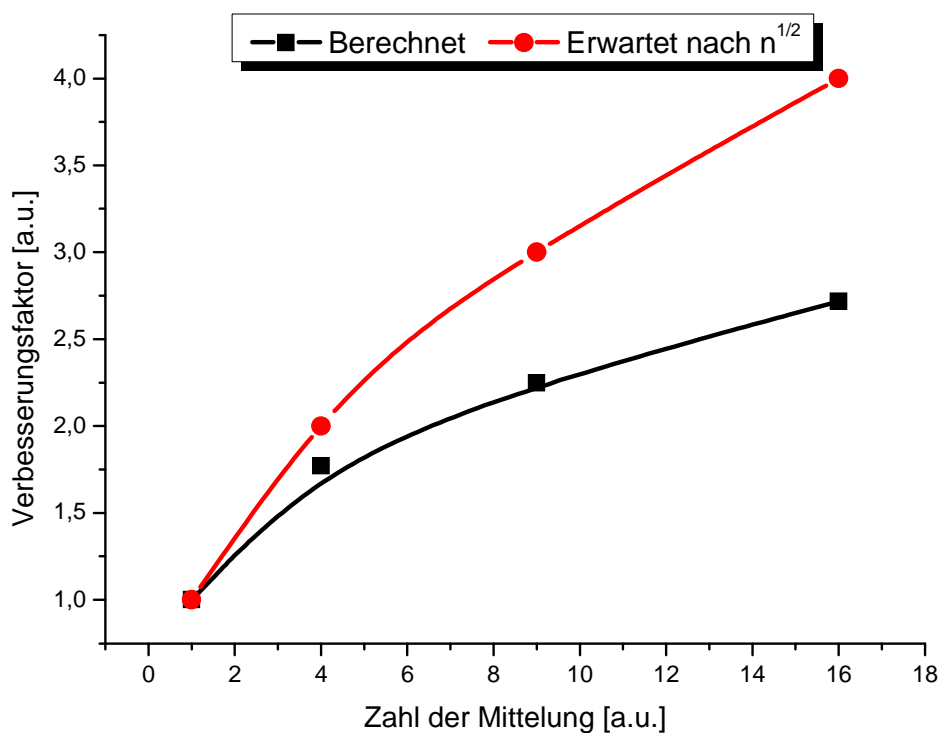


Abb. IV-24: Ermittelte und theoretische Verbesserung des Rauschens durch eine Mittelung von Mehrfachmessungen.

Da dieses nicht der Fall ist, müssen in dem analysierten spektralen Bereich noch andere Effekte vorliegen, die ein rein statistisches Rauschen stören.

IV.6.b. Basislinienkorrektur

In Abschnitt IV.2.b S.49 wurde die durchgeführte Basislinienkorrektur beschrieben (Gl. (4.04)). Dafür wurde das gesamte Spektrum auf den Transmissionswert bei Wellenzahl 2417.33 cm^{-1} normiert. Hier soll gezeigt werden, dass das Rauschen in diesem Bereich sehr klein ist und dass keine Produkt- und/oder Eduktsignale zu finden sind. In Abb. IV-25 wird der spektrale Bereich nahe der Wellenzahl 2417.33 cm^{-1} gezeigt. Es wurde über 16 FB-Scans gemittelt und die Standardabweichung dargestellt.

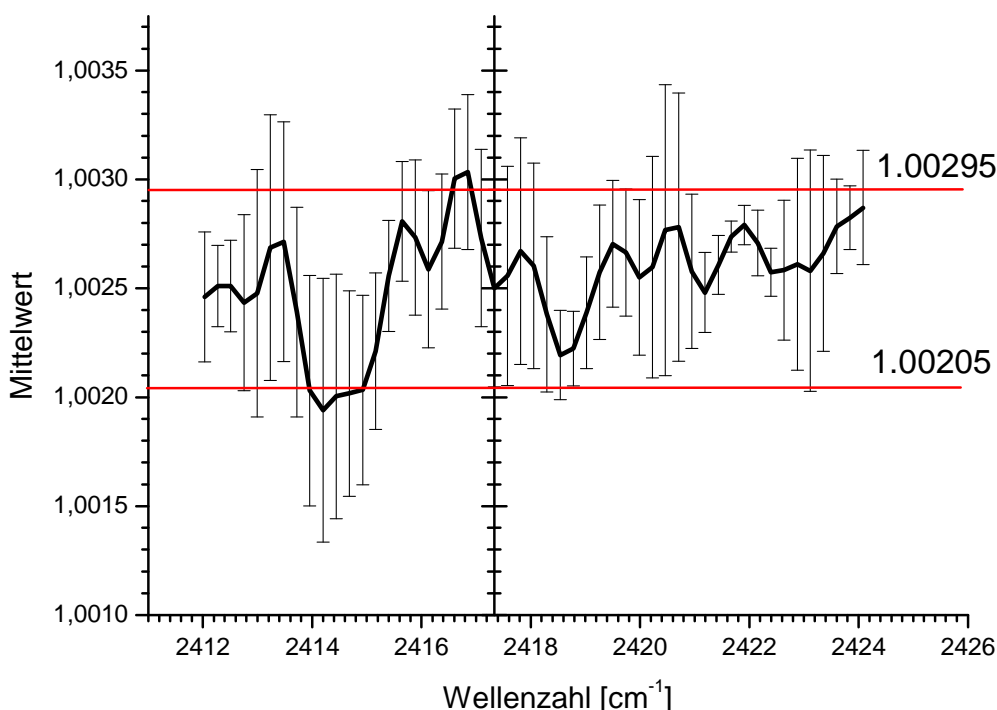


Abb. IV-25: Rauschen im Bereich der Grundlinienkorrektur einer plasmabehandelten Gasmischung (1.25% CH_4 , 1.25% CO_2 , 40 Watt, Mittelung über 16 FB-Messungen)

Durch Abb. IV-25 kann gezeigt werden, dass der Produktstrom im dargestellten spektralen Bereich frei von Störungen ist. In dem hier vorgestellten Beispiel beträgt die Schwankung der Wellenzahl bei 2417.33 cm^{-1} lediglich 0.0009 Transmissionseinheiten (rote Linie).

IV.6.c. Abweichung vom Lambert-Beer-Gesetz

Anhand dieser Darstellung kann gezeigt werden, dass die gemessenen Transmissionen von Messung zu Messung stabil sind (sehr kleine Fehlerbalken) und gut durch die gewählte Fit-Funktion angepasst werden (Korrelationskoeffizient). Die starken Abweichungen vom

Lambert-Beer-Gesetz, die durch A und y_0 der Gleichung (4.05) gegeben sind, ergeben sich aus der Schmalbandigkeit der CO-Rotations-Schwingungslinien und der in diesen Experimenten verwendeten Auflösung von 1 cm^{-1} bzw. 0.5 cm^{-1} :

Das verwendete Rocksolid-Interferometer filtert nicht eine spezifische Frequenz des vom Global ausgesendeten IR-Strahl heraus, sondern immer ein auflösungsabhängiges Frequenzband. Die zu untersuchende CO-Rotations-Schwingungslinie ist erheblich schmaler. Abb. IV-26 verdeutlicht dies schematisch.

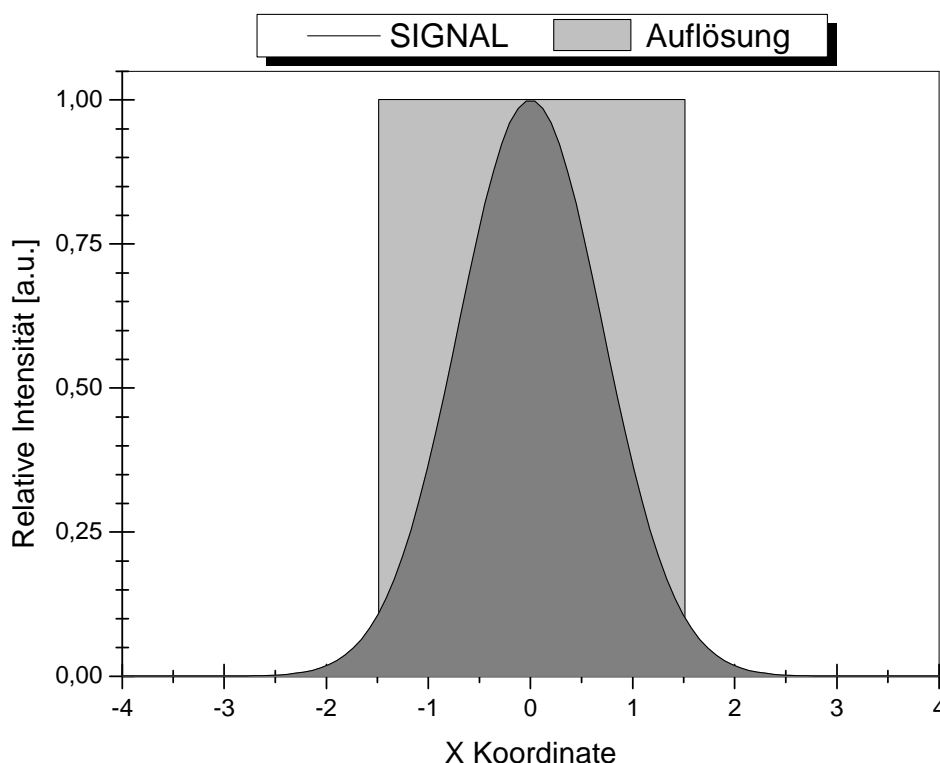


Abb. IV-26: Schematische Darstellung der Schmalbandigkeit der CO-Rotationslinien gegenüber der Auflösung des FTIR-Spektrometers. Es ergibt sich eine Transmission, die den Wert Null nicht annehmen kann.

Selbst bei einem reinen CO-Gasstrom wird die schmale CO-Linie (dunkelgraue Fläche) die komplette Bandbreite der spektralen Auflösung (hellgraue Fläche) nicht verdecken können. Dies generiert nach Gl. 4.03 eine Lichtintensität, die nie den Wert Transmission = 0 erreicht, da I nicht zu 0 werden kann; es fällt also immer IR-Strahlung auf den MCT-Detektor.

Das oben geschilderte Phänomen kann durch einen Ersatzaufbau näherungsweise dargestellt werden (siehe Abb. IV-27).

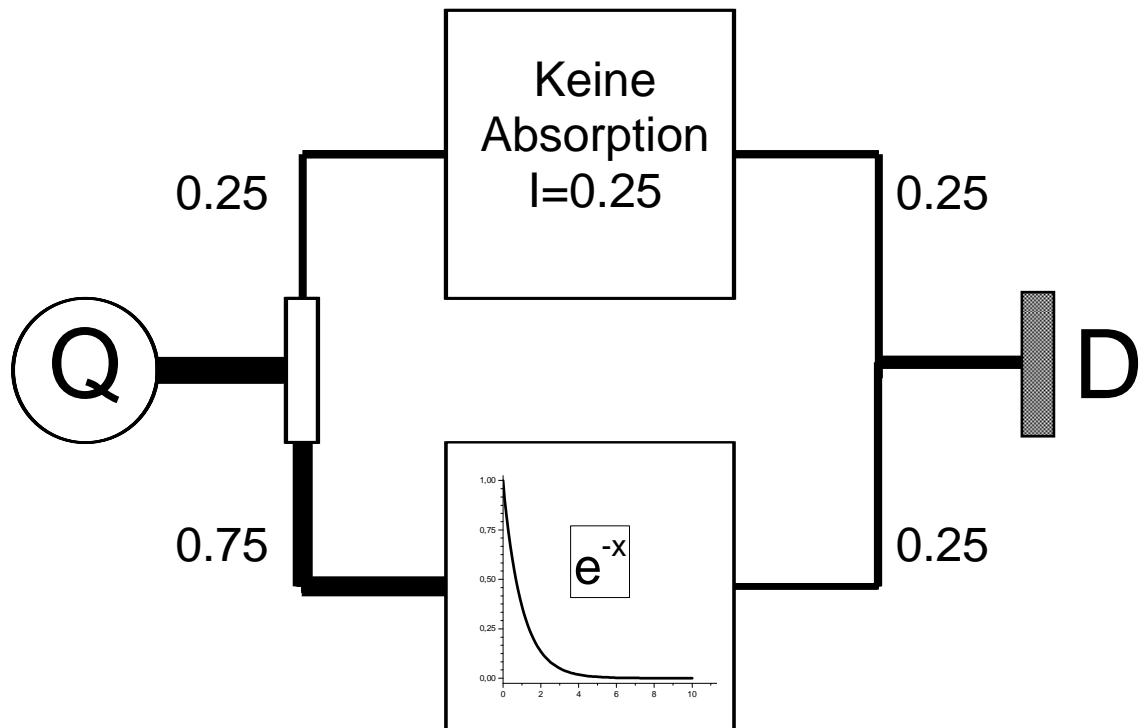


Abb. IV-27: Ersatzaufbau für den Lichtstrahl eines optischen Spektrometers, der die Probe teilweise verfehlt.

Es wird dabei willkürlich davon ausgegangen, dass die Strahlungsquelle Q ein Signal mit der Intensität von 1 aussendet. Der Strahl wird durch einen Strahlteiler (BS) aufgespalten. 75% des Eingangssignals werden als y-Achse einer exponentiellen Abnahme mit den x-Werten 0-10, aufgetragen. Die restlichen 25% des Eingangssignals bleiben als Wert vorhanden (α) und werden schließlich mit dem 1. Signalteil vereinigt, bevor sie auf den Detektor treffen. Die entsprechend entwickelten Daten sind in Tab VI-7 aufgelistet.

Tab IV-7: Ermittelte Wertepaare für eine Lichtquelle mit der Intensität von 1, von der 25%

x-Wert (Symbolisch für Konzentration)	Wert für Signalstärke 75%, bezogen auf 1	y-Wert der vereinigten Strahlen
0	0,75	1
1	0,27591	0,52591
2	0,1015	0,3515
3	0,03734	0,28734
4	0,01374	0,26374
5	0,00505	0,25505
6	0,00186	0,25186
7	6,83911E-4	0,25068
8	2,51597E-4	0,25025
9	9,25574E-5	0,25009
10	3,40499E-5	0,25003

Die Wertetabelle Tab IV-7 wurde in Abb. IV-28 visualisiert und exponentiell approximiert. Es wurden 5 mal so viele x, y Wertepaare in der Abbildung verwendet, wie in der Wertetabelle aufgeführt sind.

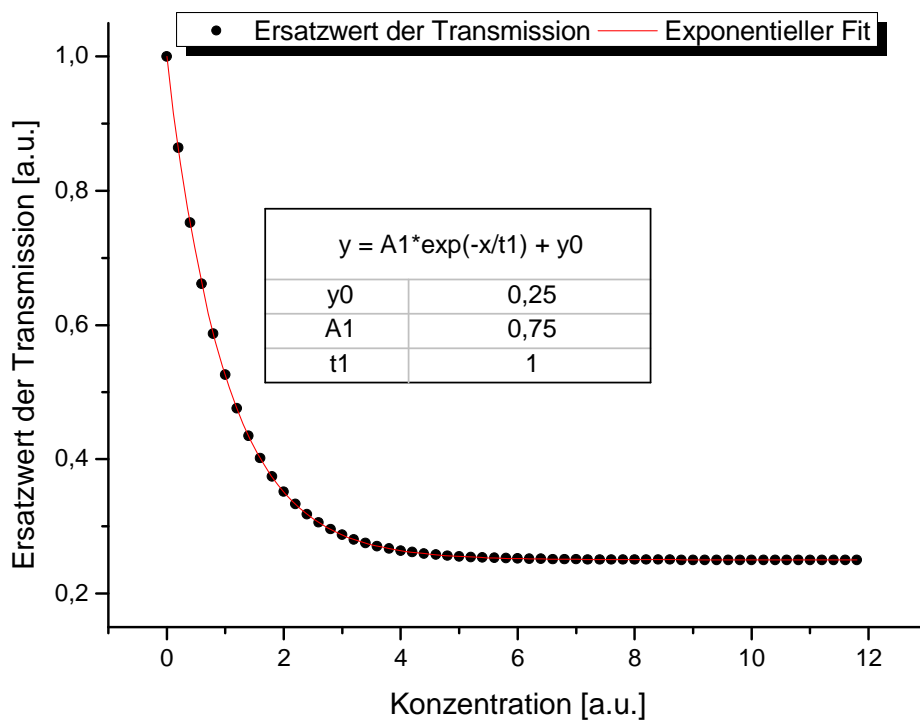


Abb. IV-28: Exponentielle Approximation der Ersatzdaten aus Tab IV-7

Der konstruierte Ersatzaufbau gibt näherungsweise die beobachteten anteilabhängigen FTIR-Signale wieder. Aus den willkürlich gewählten Daten ergeben sich ein Achsenabschnitt von 0.25 und eine Amplitude A von 0.75. Die empirisch entwickelte exponentielle Approximation (siehe Gl. (4.05) der FTIR-Kalibrierungen) gibt demnach die Realität gut wieder. Der Wert α wurde für die oben aufgeführte Näherung als konstant angenommen (25%), was in der Realität nicht der Fall ist.

IV.7. Gleichgewichtseinstellung bzw. Verweilzeitverhalten

Aufgrund der MPC und den Wellschläuchen besitzt die Detektionszone ein relativ großes Gesamtvolumen (ca. 2.5l). Während der Messungen fließt durch die Detektionszone ein Gasstrom von etwa 100 Standard cm^3 pro Minute (siehe III.1.c S.36). Daraus ergibt sich ein Volumenstrom von etwa einem Liter pro Minute bei 100 mbar. Daraus folgt eine Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung zwischen dem Produktstrom, der den Reaktor verlässt und dem Produktstrom, der die Detektionszone passiert. Als Vergleichsmodelle kann ein Rührkesselreaktor zur Veranschaulichung herangezogen werden^[48]. Wenn ein Parameter verändert wird, wie z.B. die Leistung am Generator, muss immer eine gewisse Zeit gewartet werden, bis es einen Konzentrationsausgleich zwischen dem Produktstrom des Reaktors und dem Messbereich gegeben hat. In den hier geschilderten Plasmaexperimenten wurde eine Wartezeit von ca. 10 min gewählt. Dies beruht auf den Daten, die in diesem Abschnitt dargelegt werden. Um das Verweilzeitverhalten im Messbereich zu überprüfen, wurde wie folgt vorgegangen:

Nachdem alle Messungen bei der Maximalleistung des Plasmas abgeschlossen waren, wurde es abgeschaltet. Es wurden also keine weiteren Produkte mehr gebildet; der Eduktgasstrom wurde so wieder hergestellt. Anschließend wurden im Minutentakt 15 Messungen durchgeführt. Während dieser Messungen spült der Eduktgasstrom das letzte bekannte Produktgasgemisch aus dem Messbereich. So können Anteil/Zeit Datenpunkte ermittelt werden, die anschließend nach der bekannten Gleichung (4.05) exponentiell approximiert werden. In Abb. VI-29 ist eine derartige Abklingkurve von Ethan dargestellt. Der gemessene Anteil in [%] wurde gegen die Zeit [s] aufgetragen.

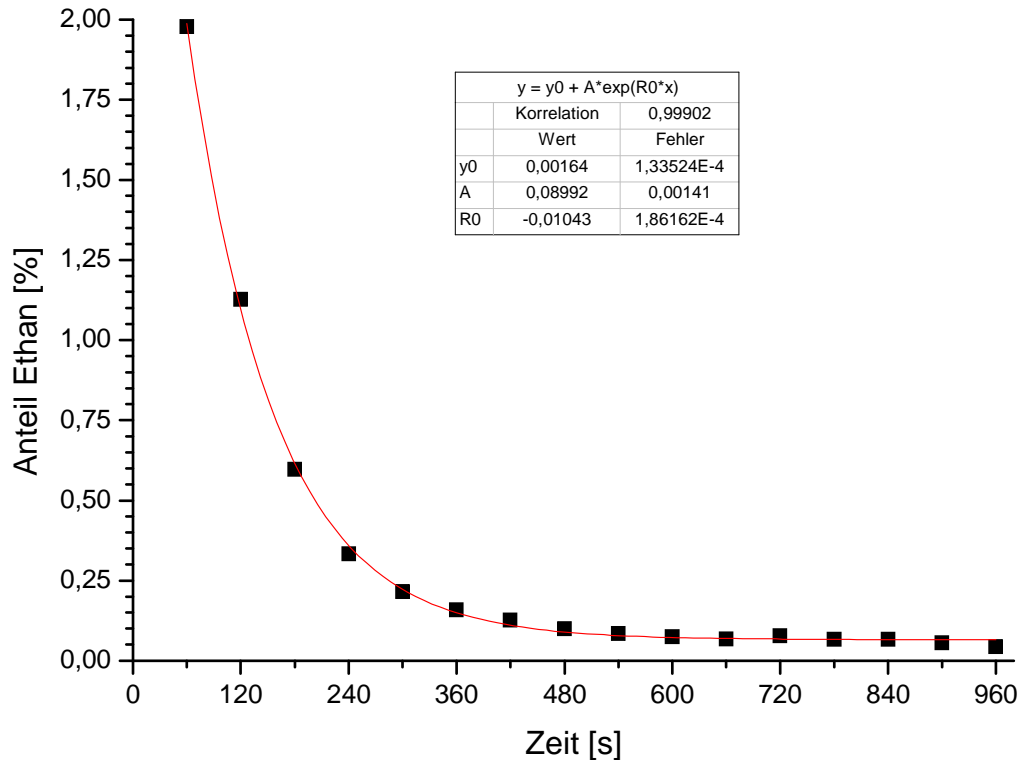


Abb. IV-29: Verweilzeit von Ethan im Messbereich. Nach ca. 60 s wurde die Hälfte des vorhandenen Ethans aus dem Messbereich herausgespült.

Durch Umstellen und Logarithmieren ergibt sich die Halbwertszeit zu

$$T_{1/2} = \ln(2) / R \Rightarrow T_{1/2} = 66.457s$$

Der Ethananteil halbiert sich also einmal pro Minute. Nach ca. 10 Minuten fällt demnach der Ethananteil um ca. Faktor 1000.

Ein weiteres Beispiel soll hier anhand von CO bearbeitet werden; CO kann mit Metalloberflächen gut wechselwirken. Es ist also zu erwarten, dass CO weit höhere VWZ aufweist als Ethan. Abb. IV-30 stellt das VWZ-Verhalten von CO im Messbereich dar:

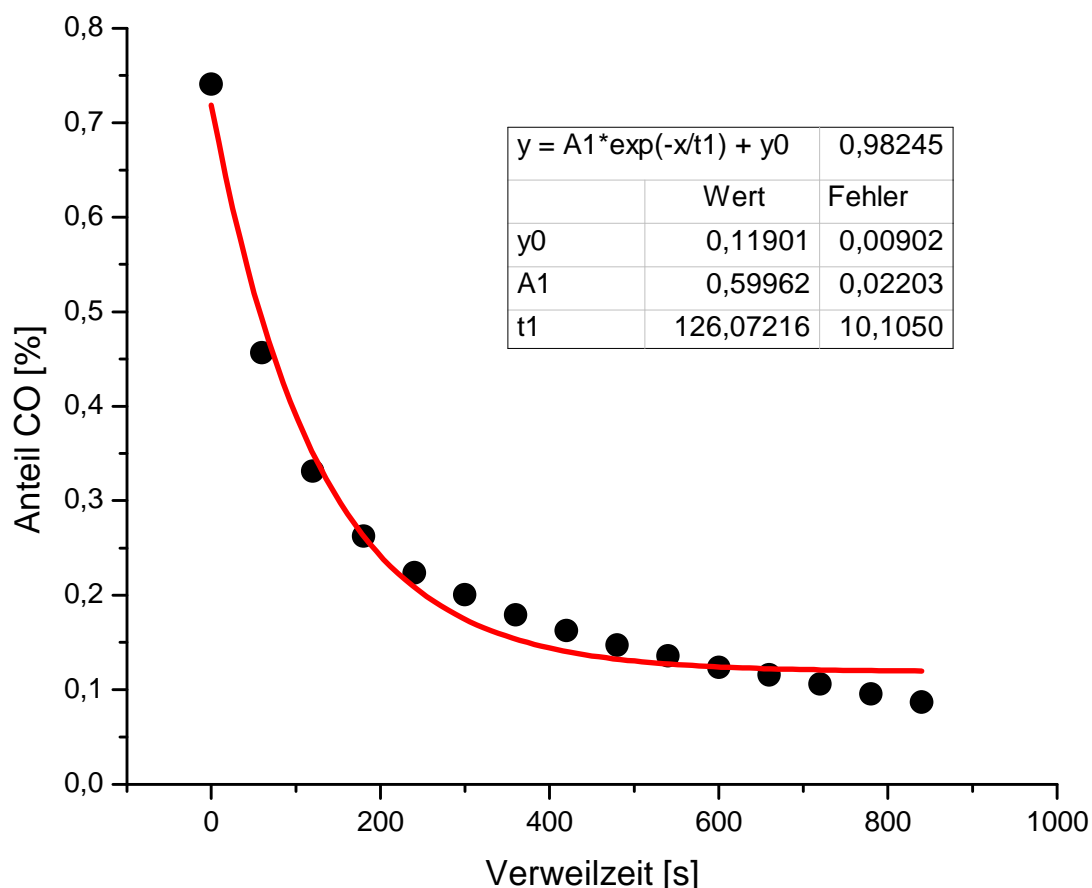


Abb. IV-30: Verweilzeit von CO in der Detektionszone. Die ermittelte HWZ beträgt ca. 120 s.

$$T_{1/2} = \ln(2) / R \Rightarrow T_{1/2} = 126s$$

In diesem Fall beträgt die HWZ ca. 2 Minuten, was bedeutet, dass der Anteil nach 10 min um den Faktor 30 reduziert wird. CO hat die größte VWZ von allen untersuchten Substanzen.

Mit den oben dargelegten Experimenten kann gezeigt werden, dass eine Wartezeit von 10 Minuten ausreichend ist, um eine ausreichende Gleichgewichtseinstellung zwischen Reaktorstrom und Messgasstrom zu erreichen.

IV.8. Abschätzen des m/z 15 Fehlers

Neben einer IR-spektroskopischen Erfassung der Edukte Methan und Kohlendioxid, wurde eine analoge Analyse durch Massenspektroskopie durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sollen die IR-Daten verifizieren. Um eine quantitative massenspektroskopische Analyse durchführen zu können, müssen möglichst isolierte Signale im Spektrum existieren. CO₂ besitzt ein ungestörtes Signal bei m/z 44 und wurde zur Kalibrierung herangezogen. CH₄

besitzt hingegen kein eigenständiges Signal. Das 100% Signal von Methan (siehe Abb. IV-31) ist bei m/z 16 zu finden (CH_4^+). Dieses Signal stammt nicht ausschließlich von Methan, sondern es wird von O^+ überlagert. Das m/z 16 Signal ist also ungeeignet, da größere Mengen an O^+ durch CO_2 und CO generiert werden. Ein weiteres intensives Methansignal ist bei m/z 15 zu finden und wird durch CH_3^+ generiert. Dieses Signal hat eine relative Intensität zum 100% Signal bei m/z 16 von 85%. m/z 15 Fragmente werden allerdings auch durch Kohlenwasserstoffe (Ethan, Propan etc.) generiert. Da solche Moleküle im Produktstrom identifiziert wurden, muss geprüft werden, wie stark das Methansignal verfälscht wird. Nur der Kohlenwasserstoff Ethan kann in größeren Mengen im Produktgasgemisch gefunden werden (maximal 5%). Die Abschätzung des m/z 15 Fehlers, der durch die verschiedenen Quellen des CH_3^+ -Fragments entsteht, kann also anhand eines Vergleichs zwischen Methan und Ethan durchgeführt werden. In Abb. IV-31 werden die Signale verglichen, die von je 1% CH_4 und C_2H_6 im QMS-Spektrum gemessen werden.

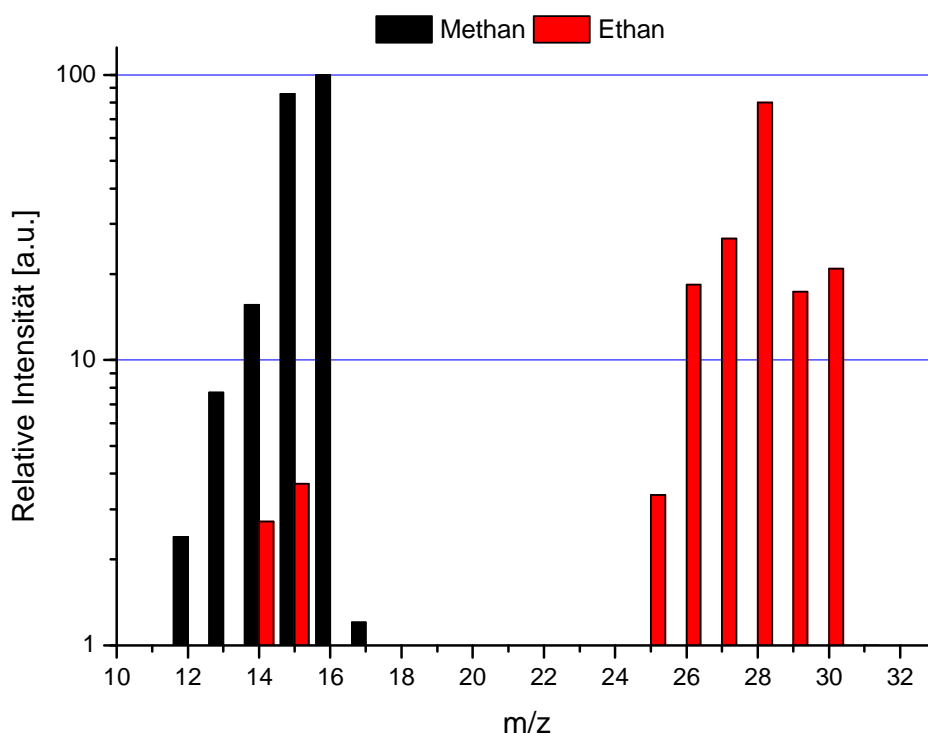


Abb. IV-31: Parallele Darstellung der QMS Spektren von je 1% CH_4 (schwarz) und C_2H_6 (rot). Die beiden Spektren wurden getrennt voneinander aufgenommen.

Bei gleichen Methan- und Ethananteilen im Probegas ist das durch Ethan generierte m/z 15 Signal etwa 23 mal schwächer: Die relative Intensität des Signals m/z 15, der in Abb. IV-31 dargestellten Messenspektren beträgt bei Methan 85.8 und bei Ethan 3.7. Zusätzlich sind die

gemessenen Ethananteile etwa 10-fach geringer als die von Methan. Dieses führt zur nachfolgenden Abschätzung:

$$\text{Signal}_{\text{CH}_4}(m/z 15) = 1$$

$$\text{Signal}_{\text{C}_2\text{H}_6}(m/z 15) = 1/23/10 = 4E-3$$

Das m/z 15 Signal des CH_4 wird also auch bei relativ hohen Ethananteilen nur um lediglich 0.4% verfälscht.

IV.9. Optische Emissionsspektroskopie

Die optische Emissionsspektroskopie (OES) ist ein weit verbreitetes Verfahren in der Plasmadiagnostik. Sie kann zur Abschätzung von Intensitätsverhältnissen und Teilchendichten angeregter Spezies eingesetzt werden. Es handelt sich um ein qualitatives Verfahren, da Kalibrierungen nicht direkt durchgeführt werden können. Wie im theoretischen Teil erörtert wurde, befinden sich im Plasmavolumen verschiedene angeregte Spezies. Die Abregung dieser angeregten Teilchen kann durch spontane Emission erfolgen. Die ausgesandten Photonen können aufgefangen und in ein elektrisches Signal umgewandelt werden. Die gemessene Intensität I_{21} ist proportional zur Anzahl der angeregten Teilchen des betrachteten Zustandes n_i und kann durch Gl. (4.10) beschrieben werden:

$$I_{21} = k \cdot A_{21} \cdot n_i \quad (4.10)$$

Wobei k ein Faktor ist, der die Abschwächung durch Linsen und Filter berücksichtigt. A_{21} ist der Einstein-Koeffizient für die spontane Emission des Teilchens.

Die Gleichung (4.10) gilt für optisch dünne Plasmen; die mittlere freie Weglänge der Photonen muss größer sein als das Plasmavolumen. Diese Bedingung ist bei den hier geschilderten Messungen erfüllt.

Bevor ein optisches Emissionsspektrometer zur Identifikation und Analyse von Intermediaten eingesetzt werden kann, muss die Zuverlässigkeit hinsichtlich seiner spektralen Präzision analysiert werden. Dazu wurde die in Kapitel III.1.f S.37 beschriebene Quecksilber-Dampflampe eingesetzt. Durch sie wird das OES kalibriert. Die Signale der Hg(Ar)-Dampflampe sind bekannt und werden vom Hersteller angegeben.

Der aufgenommene spektrale Bereich liegt zwischen 200 bis 700 nm und ist durch Abb. IV-32 dargestellt. Die gemessene Intensität wurde auf 1 normiert (schwarzes Spektrum). Die vom Hersteller angegebenen Wellenlängen und Intensitäten wurden mit roten schmalen Linien dargestellt (ebenfalls auf 1 normiert).

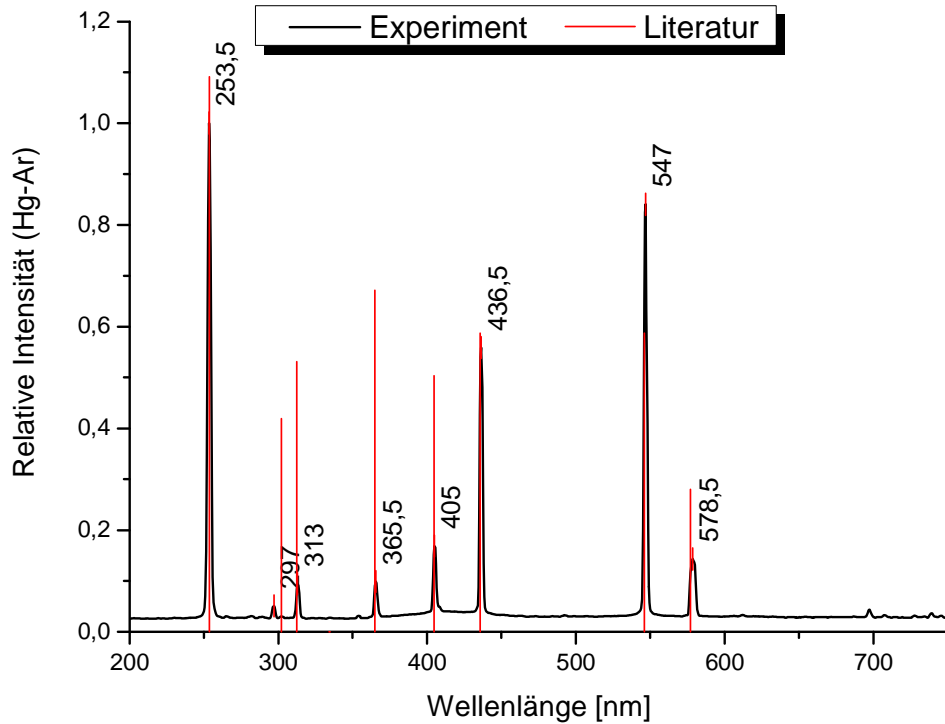


Abb. IV-32: Emissionsspektrum der eingesetzten Hg-Ar-Lampe (schwarz). Die roten Linien sind die vom Hersteller angegebenen Werte. Beide Spektren wurden auf 1 normiert.

In Tab IV-8 sind die experimentell ermittelten Signale den Herstellerdaten gegenübergestellt.

Tab IV-8: Gegenüberstellung der experimentell ermittelten Wellenlängen und der Herstellerdaten

Signale (Hg-Ar)-LOT [nm]	Signale (Hg-Ar)-Experiment [nm]
253,7	253,5
302,2	297,0
312,6	313,0
365,0	365,5
404,7	405,0
435,8	436,5
546,1	547,0
577,0	578,5

Die gemessenen Signale weichen im Mittel nur um etwa 0,14 nm von den angegebenen Herstellerdaten ab. Das OES ist also optimal eingestellt und kann direkt verwendet werden.

IV.10. Temperaturprofil der Reaktorwand

Der Reaktor kann sich unter Umständen sehr stark aufheizen (durch plasmaintitierten Ionenbeschuss bzw. durch Stromfluss). Dies kann zu einer signifikanten Veränderung der Reaktionskinetik führen. Zusätzlich werden verschiedene Katalysatoren als Wirbelschicht eingesetzt, deren Aktivität stark temperaturabhängig ist. Es ist also unabdingbar, notwendige Informationen über die vorherrschenden Temperaturen im Reaktor zu sammeln.

Des Weiteren wurde eine Katalysatorheizung konzipiert, die die katalytische Wirbelschicht (heterogenes Plasma) selektiv erhitzen soll. Dadurch werden Untersuchungen möglich, die gezielt die Wirkung der Katalysatortemperatur auf die Produktverteilung analysiert. Die in diesen Experimenten eingesetzten Katalysatoren (Pd/AlOx, Ag/AlOx und Cu/AlOx) benötigen eine Betriebstemperatur von ca. 200-300°C^[20,27].

IV.10.a. *Plasmaintitierte Temperaturänderung*

Die Temperatur des Plasmas selbst ist nur schwer zugänglich. Durch ein an die Reaktorwand angelegtes Widerstandsthermometer bzw. Thermoelement kann die Temperatur gemessen werden. Die ermittelte Temperatur entspricht näherungsweise der Gastemperatur. Die Messmethodik wird in der Durchführung beschrieben (V.5 S.87). In Abb. IV-33 ist die Reaktortemperatur gegen die Leistung aufgetragen. Die rote Linie ist die lineare Anpassung der ermittelten Datenpaare.

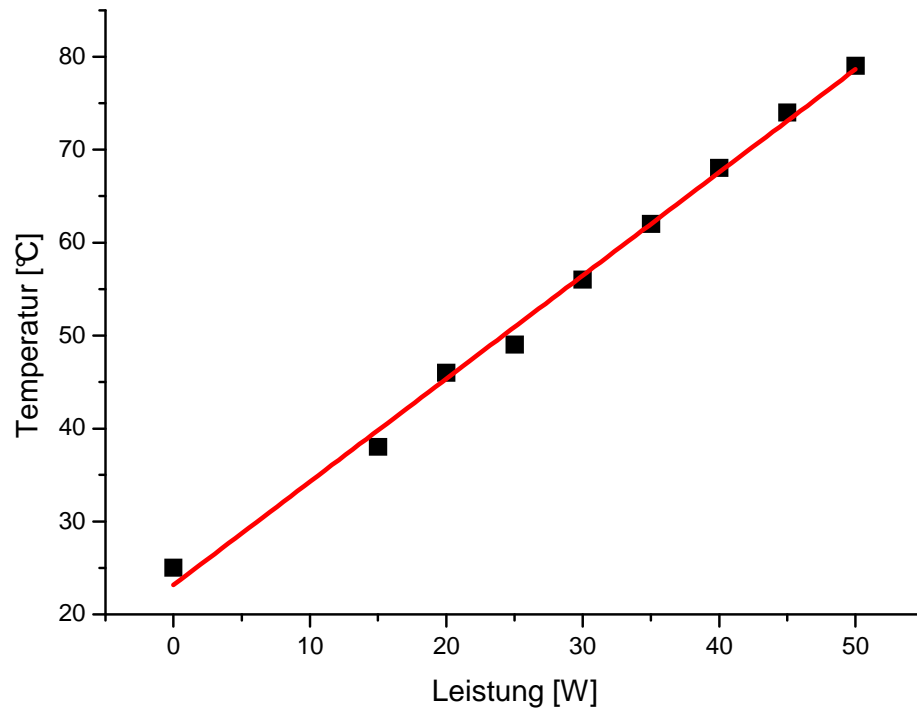


Abb. IV-33: Leistungsabhängigkeit der Wandtemperatur.

Bedingt durch den Stromfluss und die ablaufenden Reaktionen in einer HF-DBE erhöht sich die Temperatur der Umgebung zwangsläufig. Der Zusammenhang zwischen eingestellter Leistung und der Temperatur ist annähernd linear. Insgesamt kann anhand Abb. IV-33 gezeigt werden, dass nur eine geringe Erhöhung der Temperatur beobachtet wird. Die Maximaltemperatur beträgt ca. 80°C. Dadurch ist sichergestellt, dass

1. ein kaltes Plasma vorliegt,
2. die Kinetik nur wenig durch thermische Energie beeinflusst wird,
3. die Katalysatoren nur geringe Aktivitätsänderungen erfahren.

IV.10.b. Heizprofil

Nur etwa 50% des Katalysators expandiert als Wirbelschicht in die Plasmazone. Der Rest befindet sich am Boden des Reaktors. Es findet allerdings ein intensiver Austausch zwischen dem am Boden liegenden Katalysator und der Wirbelschicht statt, so dass im zeitlichen Mittel jedes Katalysatorkorn die gleiche Zeit am Boden verbringt.

Der Bodenbereich des Reaktors kann durch ein Heizsystem erhitzt werden und expandiert heiß in die Plasmazone. Das Temperaturprofil der Wirbelschicht wurde in Abb. IV-34 dargestellt. Es wurde die gemessene Katalysatortemperatur gegen die an einem Trafo

eingestellte Leistung aufgetragen und wieder linear approximiert (Methode siehe V.4 und V.5S.87-105).

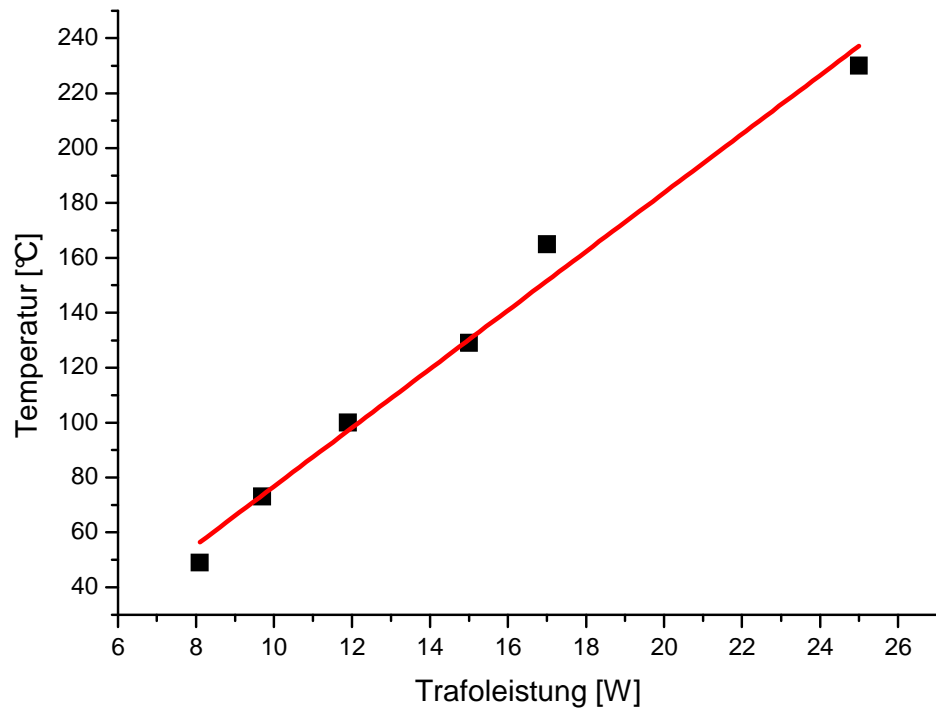


Abb. IV-34: Temperaturtrend der eingesetzten Wirbelschicht durch das Heizsystem.

Auch hier ist ein annähernd linearer Anstieg zu beobachten. Die maximale Temperatur liegt bei ca. 250°C.

V. Durchführung

Dieses Kapitel beschreibt alle experimentellen Durchführungen im Detail. Dies schließt die grundlegenden Produkt- und Eduktmessungen des plasmabehandelten Biogases, die gravimetrische Bestimmung von CB, die Temperaturmessungen und die OES Messungen mit ein. Die entsprechenden Informationen für die Kalibrierungen können Kapitel IV.1 S.43 entnommen werden.

V.1. Behandlung des Biogases und Gasanalyse unter Atmosphärendruck

Zuerst wurde das Heizsystem auf 80°C eingestellt. Um Restgase zu entfernen wurde die gesamte Apparatur (Mess- und Plasmabereich) einige Minuten evakuiert. Der erreichte Enddruck beträgt ca. 0.1 mbar. Durch das Nadelventil (Abb. III-1 S. 31 Nr. 1) wurde der Plasmabereich vom Messbereich räumlich getrennt. Der Plasmabereich wird mit einem Heliumgasstrom von 1000 cm³ pro Minute auf ca. 1000 mbar gebracht; der 2-Wegehahn in Abb. III-1 Nr. 2 wird geöffnet, sobald der geforderte Druck erreicht wird. Der Heliumstrom strömt gegen den Atmosphärendruck in einen Abzug. Es baut sich im Reaktor ein leichter Überdruck auf, der fast identisch zum Atmosphärendruck ist. Der Druck im Messbereich fällt durch das Abtrennen des Plasmabereichs auf unter 0.01 mbar, da das Absaugvolumen stark reduziert ist.

Um ein Hintergrundspektrum für das FT-IR bzw. QMS zu erstellen, wurde zunächst reines Helium in die Apparatur geleitet. Dazu wurde das Nadelventil in Abb. III-1 Nr. 1 geöffnet. So wurde ein Teil des Volumenstromes, der den Reaktor passiert, in die Detektionszone überführt.

Es wurde durch das Nadelventil ein Vordruck von ca. 5-6 mbar eingestellt, was einem Gasstrom von etwa 100 cm³/min entspricht. Das Hauptventil an der MPC wird geschlossen (Abb. III-1 Nr. 3). Der Druck im Messbereich steigt dadurch auf ca. 15 mbar. Durch ein zweites Nadelventil (nicht dargestellt), welches sich an der MPC befindet, wird der Druck auf 95-99 mbar eingestellt.

Nachdem der gewünschte Messdruck erreicht ist, wird das QMS zugeschaltet. Das QMS ist durch eine Kapillare mit dem Messbereich verbunden. Der Druck im QMS wird direkt durch ein Präzisionsventil auf 9.9E-6 mbar eingeregelt. Nach ca. 10-minütiger Wartezeit wird das Hintergrundspektrum (I_0) für das FT-IR aufgezeichnet und abgespeichert.

Durchführung

Durch die MFCs können verschiedene Gasmischungen eingestellt werden, die durch den Reaktor strömen. Bei den hier vorgestellten Atmosphärendruck-Experimenten wurden verschiedene Gasmischungen und Volumendurchsätze untersucht. Tab V-1 fasst alle Atmosphärendruck-Experimente zusammen:

Tab V-1: Eingesetzte Gasmischungen im Versuchsteil „Atmosphärendruckplasma“ VI.3 S.117.

CH ₄	CO ₂	He	BHZ	CH ₄	CO ₂
[cm ³ /min] am MFC eingestellt			[ms]	Ohne Helium [%]	
25.0	0	975	50	100	0
20.0	5.0	975	50	80	20
17.5	7.5	975	50	70	30
16.5	8.5	975	50	66	34
15.0	10.0	975	50	60	40
14.0	11.0	975	50	56	44
12.5	12.5	975	50	50	50
11.0	14.0	975	50	44	56
10.0	15.0	975	50	40	60
5.0	20.0	975	50	20	80
0	25.0	975	50	0	100
13.2	6.8	780	63	66	34
9.9	5.1	585	83	66	34
6.6	3.4	390	125	66	34
3.3	1.7	195	250	66	34

Aus einem Volumendurchsatz von 1000 Standard cm³ pro Minute resultiert eine BHZ von 50 ms. Durch Reduzierung des Volumenstroms wird sie entsprechend erhöht. Der gelb markierte Bereich in Tab V-1 entspricht dem Spektrum der Biogaszusammensetzung bezüglich CH₄ und CO₂. Nach Einstellen der gewünschten Gasmischung werden der Druck im Messbereich und im QMS auf ihre Sollwerte nachgeregelt.

Das QMS arbeitet kontinuierlich während mit dem FTIR Spektren manuell aufgezeichnet werden müssen. Daher wurden die FTIR-Messungen an die QMS-Messzyklen angepasst: das QMS wurde auf den Massenbereich von 1-90 amu eingestellt. Es misst jede Masse 2 s. Die Datenaufnahme eines gesamten Messzyklus dauert also 180 s (3 min). Die FTIR-Spektren

wurden immer zu Beginn eines neuen Zykluses aufgezeichnet, damit die Daten beider Geräte einen möglichst ähnlichen Gasstrom analysieren.

Nach der Einstellung der Gasströme wurde insgesamt 12 Minuten (4 Zyklen) gewartet, bis sich im Messbereich ein ausreichendes GGW eingestellt hat. Anschließend wurde das erste FT-IR Spektrum aufgezeichnet (I_x) und nach einer weiteren dreiminütigen Wartezeit (ein weiterer QMS-Zyklus) ein zweites. Es kann also jedem der beiden FT-IR-Spektren exakt ein QMS-Zyklus zugeordnet werden und somit IR inaktive Moleküle analysiert werden. Aus den plasmaunbehandelten Gaströmen ergeben sich die Eduktgasspektren. Diese werden als Referenzen benötigt. Die FTIR-Spektren werden durch die Software automatisch in Transmissionen umgerechnet.

Hat sich ein GGW des gewünschten Eduktgasstromes eingestellt, wird der RF-Generator eingeschaltet. Unter Atmosphärendruckbedingung zündet das Plasma bei ca. 30 Watt. Der Eduktgasstrom wird somit zum Produktgasstrom. Es werden wieder vier Zyklen abgewartet, bis schließlich wieder FTIR-Messungen durchgeführt werden. Nach einem weiteren Zyklus wurde das zweite FTIR aufgenommen. Aus den Spektren lassen sich die Anteile der verschiedenen Substanzen über die Kalibrierkurven ermitteln. Aus der geschilderten Prozedur ergibt sich das Wertepaar Anteil (y) zur Leistung 30 Watt.

Die Leistung am Generator wird anschließend um 5 Watt erhöht. Die gesamte Prozedur wird wiederholt, bis schließlich eine Maximalleistung von 60 Watt erreicht wird. Diese stellt die Leistungsgrenze bei den gegebenen Reaktionsparametern dar, weil bei höheren Leistungen die Gefahr einer Lichtbogenentladung besteht. Diese würde den Reaktor zerstören.

V.2. Behandlung des Biogases und Gasanalyse im Niederdruckbereich

Die Experimente im Niederdruckbereich wurden analog zu den Atmosphärendruck Experimenten durchgeführt. Die Unterschiede sind nachfolgend aufgelistet:

Der Gesamtgasstrom beträgt 100 Standard cm^3/min , bestehend aus 3% Methan 2% Kohlendioxid und 95% aus Helium. Diese Gasmischung wurde gewählt, weil sie der durchschnittlichen Zusammensetzung von Biogas (auf die Edukte bezogen) darstellt^[3]. Der Druck im Arbeits- und Messbereich ist gleich und beträgt 100 mbar (zu diesem Zeitpunkt wird das Nadelventil nicht benötigt). Die Gasentladung kann bereits bei 15 Watt gezündet werden; die Maximalleistung ist durch den Übergang zum Lichtbogen, sowie der Produktion von CB beschränkt und beträgt 50 Watt.

V.3. Gravimetrische Bestimmung von Carbon Black

Bei den Niederdruckexperimenten konnte beobachtet werden, dass die Bildung von Carbon Black erst ab einem bestimmten Leistungsbereich beginnt. Um diese Gegebenheit genauer analysieren zu können, wurde wie nachfolgend beschrieben vorgegangen:

Es wurde eine Gasmischung aus 3% Methan, 2% Kohlendioxid und 95% Helium durch die 3 MFCs eingestellt und durch die Anlage geleitet. Anschließend wurde ein Plasma gezündet (siehe unten). Nach einer einstündigen Wartezeit wurde das Plasma ausgeschaltet und der Reaktor aus der Reaktorkammer entfernt. Das sich gebildete CB wurde mit Methanol in zuvor abgewogene Glasgefäße überführt. Die Mischung wurde solange stehen gelassen, bis das Methanol verdampft war. Die mit CB gefüllten Gefäße wurden erneut abgewogen; der Differenzbetrag zwischen den mit CB gefüllten Gefäßen und den leeren Gefäßen ergibt die gebildete CB Menge in mg pro Stunde. Auf diese Weise wurde beginnend mit 15 Watt bis einschließlich 60 Watt, in 5 Watt Schritten das CB in mg/h ermittelt und schließlich in % (bezogen auf den Gasstrom in Mol) umgerechnet. Dabei wurde davon ausgegangen, dass 100 cm³/min ideales Gas durch den Reaktor fließt, was bei 300 K einer Stoffmenge von etwa 2.41E-2 Mol/h entspricht.

V.4. Erhitzen des Katalysators

Diese Messungen wurden ausschließlich im Niederdruckbereich und bei der oben beschriebenen Gasmischung durchgeführt. Es wurde analog zu V.2. FTIR- und QMS-Eduktgasspektren erstellt. Anschließend wurde die Leistung am Generator auf 25 Watt eingestellt; die Temperatur des Reaktors beträgt hier ca. 50°C und wirkt sich nur gering auf die Reaktionskinetik aus. Anstatt die Reaktorleistung zu erhöhen, wurde die Leistung am Heizgenerator erhöht (alle Wartezeiten waren gleich). Auf diese Weise konnten Spitzentemperaturen des Katalysators von ca. 250°C erreicht werden.

V.5. Temperaturmessungen

Es waren keine direkten Temperaturmessungen möglich, da die HF-Entladung Thermoelemente bzw. PT-100 Thermometer so stark stört, dass Temperaturmessungen im laufenden Reaktorbetrieb unmöglich waren. Der Generator wurde vor der Temperaturmessung kurz ausgeschaltet. Die Apparatur zur Messung der Temperatur wurde sofort eingeschaltet und die Wandtemperatur an der Reaktorwand abgelesen. Anschließend

konnten Leistungs/Temperaturprofile erstellt werden. Der entstehende Fehler aufgrund von Abkühleffekten ist nur sehr klein, da der Reaktor einerseits aus Glas besteht und andererseits im Niederdruck gemessen wurde. Anschließend wurde der Generator wieder eingeschaltet und wie oben geschildert weitergearbeitet.

Die Messung der Katalysatortemperatur wurde außerhalb der laufenden Experimente durchgeführt. In den ruhenden Katalysator wurde das Thermometer eingebettet und pro Heizleistung gewartet, bis die Maximaltemperatur erreicht wurde (ca. 5-10 min). Es ergeben sich wiederum Temperatur/Leistung Wertepaare.

V.6. OES-Messungen

Der Aufbau wurde wie in III.1.f S.37 beschrieben angepasst. Die Messungen wurden ausschließlich bei Atmosphärendruck durchgeführt. Es wurden alle in Tab V-1 aufgelisteten Gasmischungen untersucht. Der Gesamtvolumenstrom der Gase wurde auf 200 cm³/min herabgesetzt. Die erste Messung wurde bei 30 Watt durchgeführt. Anschließend wurde jeweils in 5 W Schritten alle 5 Minuten ein weiteres OES-Spektrum aufgenommen. Längere Wartezeiten waren nicht nötig, da die Detektionszone von den OES Messungen entkoppelt war und sich dementsprechend dort kein GGW einstellen musste (vgl. PFR^[48]).

VI. Auswertung und Ergebnisse

Die Auswertung ist in drei Kapitel unterteilt. Im den ersten beiden Kapiteln (VI.1 und VI.2) werden alle Daten und Messungen beschrieben, die im Niederdruckbereich durchgeführt wurden. Im dritten Kapitel (VI.3) sind alle Daten aufgelistet, die bei Normaldruck durchgeführt wurden. Tab VI-1 zeigt alle im Produktgemisch identifizierten Substanzen (ausgeschlossen CH_4 und CO_2), Maximalanteile und die Analysenmethode:

Tab VI-1: Maximalanteile der im Produktgemisch identifizierten Substanzen.

Substanz	Formel	Anteil	Methode
Wasserstoff	H_2	bis 40%	QMS
Kohlenmonoxid	CO	bis 40%	FT-IR
Ethan	C_2H_6	bis 5%	QMS, FT-IR
Ethen	C_2H_4	bis 1%	FT-IR
Ethin	C_2H_2	bis 1%	FT-IR
Formaldehyd	CH_2O	bis 2%	FT-IR
Methanol	CH_3OH	> 100 ppm	FT-IR
Carbon Black	C_x	Bis 2%	gravimetrisch
Methan	CH_4	Edukt	QMS, FT-IR
Kohlendioxid	CO_2	Edukt	QMS, FT-IR

Im Volumen der Gasentladung laufen sehr viele Reaktionen ab. Da keine Simulationen durchgeführt wurden, stützten sich die Herleitungen in der Diskussion auf empirische Grundlagen, beruhend auf der Analyse des Produkt- und ggf. des Eduktgastroms.

Es sollen nur die wahrscheinlichsten Reaktionskanäle im Rahmen der Auswertung betrachtet werden. Als Maß für die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion, die zu einem Produkt führt, sollen nicht die Geschwindigkeitskonstanten betrachtet werden, sondern es folgt eine Bewertung durch nachfolgende Kriterien. Demnach kann eine hohe Ausbeute eines Produktes erreicht werden wenn:

1. Die Anzahl der nötigen Reaktionsschritte möglichst klein ist.
2. In die Produktbildung CH_4 und/oder CO_2 direkt involviert sind.
3. Die involvierten Intermediate aus Dissoziation der Edukte stammen (CO , O , H und CH_3 siehe Tab VI-4).
4. Der Ursprung des Intermediates (Dissoziationsenergie des Eduktes).

In einer Filamententladung werden sehr hohe Dichten von heißen Elektronen erzeugt (siehe II.4.c S.25). Durch inelastische Stöße können Elektronen Energie an Moleküle oder Atome vermitteln. Im Falle von Molekülen werden deren Vibrationszustände und Rotationszustände angeregt; die innere Energie des Moleküls steigt. Haben die stoßenden Elektronen ausreichend Energie, so können Moleküle in sehr energiereiche Vibrationszustände angeregt werden und zerfallen schließlich. Ein Maß für den Energieaufwand eines solchen Prozesses ist die Dissoziationsenergie. Je geringer diese ist, desto weniger Energie wird benötigt, um eine Dissoziation des Moleküls einzuleiten. In Tab VI-2 sind die Dissoziationsenergien der hier eingesetzten Reaktanden CH_4 und CO_2 zu finden und in Tab VI-3 die der Folgefragmentierungen. Gleichung (6.01) und (6.02) beschreiben die zwei stattfindenden Eduktfragmentierungen. Aufgrund der hohen Methan- und Kohlendioxid-Konzentrationen sind die, durch diesen Prozess gebildeten Primärfragmente, die häufigsten (CH_3 , H , CO und O siehe Tab VI-4).

Tab VI-2: Dissoziationsenergien der Reaktanden^[12]

Prozess	E_{Diss}	RX.Nr
$\text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	4.48 eV	(6.01)
$\text{CO}_2 \longrightarrow \text{CO} + \text{O}$	5.52 eV	(6.02)

Die Elektronendichte in einem Filament ist hoch genug (Tab. II-2 S.26), um Intermediate weiter zu dissoziieren, selbst wenn diese in nur geringen Konzentrationen vorliegen (z.B. CH_2 etc.). Ferner ist es auch möglich, entstandene Produkte durch Elektronenstöße wieder zu zerstören.

Tab VI-3: Dissoziationsenergien der Intermediate^[12]

Prozess	E_{Diss}	RX.Nr
$\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_2 + \text{H}$	4.90 eV	(6.03)
$\text{CH}_2 \longrightarrow \text{CH} + \text{H}$	4.37 eV	(6.04)
$\text{CH} \longrightarrow \text{C} + \text{H}$	3.51 eV	(6.05)
$\text{CO}_2 \longrightarrow \text{CO} + \text{O}$	5.52 eV	(6.06)
$\text{CO} \longrightarrow \text{C} + \text{O}$	11.16 eV	(6.07)

Die Gleichungen (6.03)-(6.05) beschreiben die fortlaufende Abstraktion eines Wasserstoffes von Methan bzw. CH_x -Radikals. Die Wahrscheinlichkeit nimmt von Gl. (6.03) nach (6.05) ab. Aus der quantitativen Bestimmung des Carbon Black geht jedoch hervor, dass die Reaktion,

die durch Gl. (6.05) beschreiben wird, stattfinden muss, da sie die Schlüsselreaktion zur Bildung von Carbon Black ist. In Kapitel VI.1.d S.100 wurde der Anteil von Carbon Black über eine gravimetrische Methode bestimmt. Da CO eine sehr hohe Dissoziationsenergie aufweist (siehe Gl. (6.07)), steht CO₂ als Quelle für Kohlenstoff über dissoziative Prozesse nur in geringem Maße zur Verfügung. Aus Kapitel II (Tab. II-2 S.26) kann entnommen werden, dass die Elektronenenergie in einer DBE bei ca. 1-10 eV liegt.

Aus den zuvor beschriebenen Reaktionen geht hervor, dass relativ große Konzentrationen von H- und O-Radikalen vorliegen müssen. Daher ist die Bildung von OH-Radikalen über verschiedene Reaktionskanäle denkbar:



Gestützt wird diese Annahme durch die Moleküle CH₃OH und H₂O, die beide im Produktgasstrom identifiziert werden (IV.2.c S.55). Beide Moleküle werden hauptsächlich in Anwesenheit von OH-Radikalen gebildet:



Der Anteil von Methanol beträgt mehrere hundert ppm (siehe Tab VI-1). Die Menge des gebildeten Wassers kann durch die hier vorgestellte Apparatur nicht quantitativ erfasst werden. Qualitativ kann aber mit fortschreitender Messzeit eine Zunahme der Wassersignale im FTIR-Spektrum beobachtet werden. Reaktion (6.12) stellt die wahrscheinlichste Rekombination dar, durch die Wasser gebildet werden kann.



Unter den vorherrschenden Bedingungen im Messbereich kann sich Wasser an den Wänden der Multipasscell abscheiden und so zu einer Anreicherung von H₂O im Messbereich führen. Alle hier geschilderten und nachfolgenden Reaktionen wurden der Literatur [41] entnommen. Tab VI-4 fasst alle Intermediate zusammen, die zur Bildung der vorgestellten Produkte in Betracht gezogen werden sollen.

Tab VI-4: Im Gasvolumen postulierte Intermediate und Reaktanden

Teilchen	Bildungs-Typ
CH ₄	Edukt
CO ₂	Edukt
CO	Primärfragment
O	Primärfragment
CH ₃	Primärfragment
H	Primärfragment
CH ₂	aus Primärfragment CH ₃
CH	aus Sekundärfragment CH ₂
OH	aus Primärfragmenten
CHO	aus Produkt CO

Die Bezeichnung „Primärfragment“ bezieht sich auf Intermediate, die direkt durch Dissoziation eines Eduktmoleküls gebildet werden können (siehe II.2.e S.15). Aufgrund der hohen Methan- und Kohlendioxid-Konzentrationen sind die durch diesen Prozess gebildeten Primärfragmente die häufigsten (CH₃, H, CO und O). Reaktionen zwischen einem Primärfragment und einem Eduktmolekül stellen die wahrscheinlichsten Reaktionskanäle dar (neben der direkten CO-Bildung). Des Weiteren finden Reaktionen unter Primärfragmenten relativ häufig statt. In den nachfolgenden Kapiteln werden die involvierten Reaktionskanäle vorgeschlagen und detailliert dargelegt.

VI.1. Messungen bei 100 mbar

Zur besseren Nachvollziehbarkeit soll an dieser Stelle die Auswertung detailliert geschildert werden. Als Beispiel werden die homogenen Niederdruckexperimente herangezogen (3% CH₄, 2% CO₂ und 95% Helium, 100 Standard cm³/min und 50 ms BHZ, siehe V.2 S.86). Anschließend wird der Befund schrittweise diskutiert.

Durch die in Kapitel I S.42 geschilderten Kalibrierungen können die Anteile der Produkte direkt aus der Intensität der QM-Spektren bzw. der Transmissionen der FT-IR-Spektren berechnet werden. Eine FT-IR spektroskopische Untersuchung wurde im Niederdruckbereich für CO, CH₂O, CH₄OH, C₂H₄, C₂H₂, CH₄ und CO₂ durchgeführt. Durch die bereits hergeleitete Gleichung (4.05 und anschließende Umstellung kann der jeweilige Anteil direkt berechnet werden:

$$x(\text{Anteil}[\%]) = \ln \left[\frac{T - Y}{A} \right] / R \quad (6.13)$$

Die H₂- und Ethan-Anteile werden ebenfalls direkt berechnet. Dafür muss die im Kapitel IV.2.a S.46 hergeleitete Formel (4.01) umgestellt werden:

$$x(\text{Anteil}[\%]) = (y - b) / a \quad (6.14)$$

Die Konzentration c , die im Lambert-Beer-Gesetz (4.02) verwendet wird, kann bei den hier geschilderten Experimenten direkt durch den Anteil x ersetzt werden. Dies ist möglich, da die Messparameter im Detektionsbereich konstant gehalten werden (p , V und T).

Alle ermittelten Anteile, die in den Graphen und Texten angegeben sind, wurden mit 20 multipliziert, da sich direkt auf die Eduktanteile bezogen werden soll, ohne das Helium zu berücksichtigen.

VI.1.a. Konversion von Methan und Kohlendioxid

Neben der Kenntnis über die Produktanteile muss der Umsatz der Edukte bekannt sein. Die Konversion berechnet sich wie folgt:

$$K(X) = [1 - n_{\text{aktuell}}(X) / n_{\text{start}}(X)] \cdot 100 \quad (6.15)$$

Wobei X der jeweilige Stoff ist (CH₄ bzw. CO₂). In Abb. VI-1 wurden die Konversionen gegen die eingestellte Generatorleistung aufgetragen:

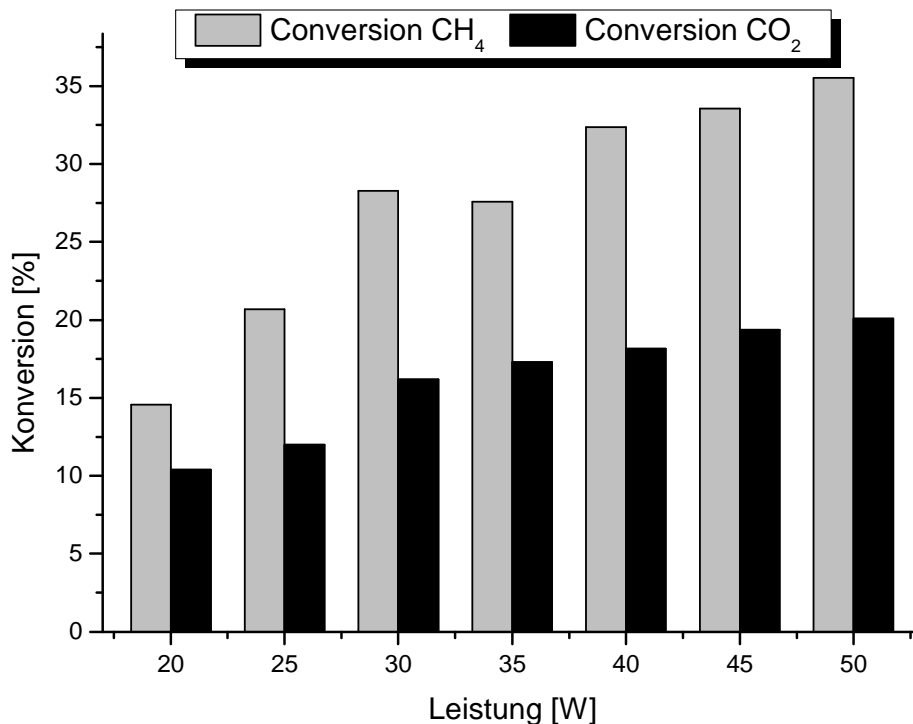


Abb. VI-1: Ermittelte Konversionen einer plasmabehandelten Gasmischung von 3% CH₄ und 2% CO₂.

Die Konversion von Methan ist bei allen untersuchten Leistungen größer, als die von Kohlendioxid. Die Beobachtung beruht auf der vergleichsweise geringen Dissoziationsenergie von CH_4 (4.48 eV), im Vergleich zu der von CO_2 (5.52 eV). Die Konversionen reichen bei CH_4 von 14.6% (20 W) bis 35.5% (50 W). Die Konversionen von CO_2 sind deutlich geringer (10.4% bis 20.1%). Ähnliche Tendenzen wurden auch von der Arbeitsgruppe von Valentin Goujard (Poitiers Cedex, Frankreich) berichtet^[19]. Dies verdeutlicht, dass die Konversion der Einzelkomponenten stark von der eingespeisten Leistung abhängig ist^[5,11,12,21]. Dies ist auf die steigende Anzahl von Filamenten zurückzuführen, wenn die Leistung erhöht wird. Dieses führt zu signifikant höheren Dissoziationsreaktionen und schließlich zum Abbau der Edukte. Ferner können die Edukte bei sehr hohen Radikalkonzentrationen zusätzlich über radikal involvierte Reaktionen abgebaut werden (siehe nachfolgendes Kapitel VI.1.b S.94). Ähnliche Ergebnisse konnten bei konstanten Leistungen, aber verschiedenen Verweilzeiten erreicht werden (längere VWZ bedeutet hohe Konversion). Je länger ein Reaktant sich im Plasmabereich aufhält, desto größer wird seine Wahrscheinlichkeit dissoziiert zu werden. Die Ergebnisse können in Kapitel VI.3 S.117 eingesehen werden.

VI.1.b. Anteile H_2 und CO (Synthesegas)

Aus den H_2 - und CO -Anteilen ergibt sich die Synthesegaszusammensetzung (6.16).

$$\text{H}_2 / \text{CO}(\text{Synthesegas}) = x(\text{H}_2) / x(\text{CO}) \quad (6.16)$$

Es wurde ein Graph (Abb. VI-2) mit zwei y-Achsen erstellt, bei dem auf der linken y-Achse die Anteile für H_2 und CO dargestellt wurden und auf der rechten y-Achse das Verhältnis beider Substanzen untereinander (Synthesegaszusammensetzung). Aufgetragen sind beide Achsen gegen die Plasmaleistung, die am Generator eingestellt wurde.

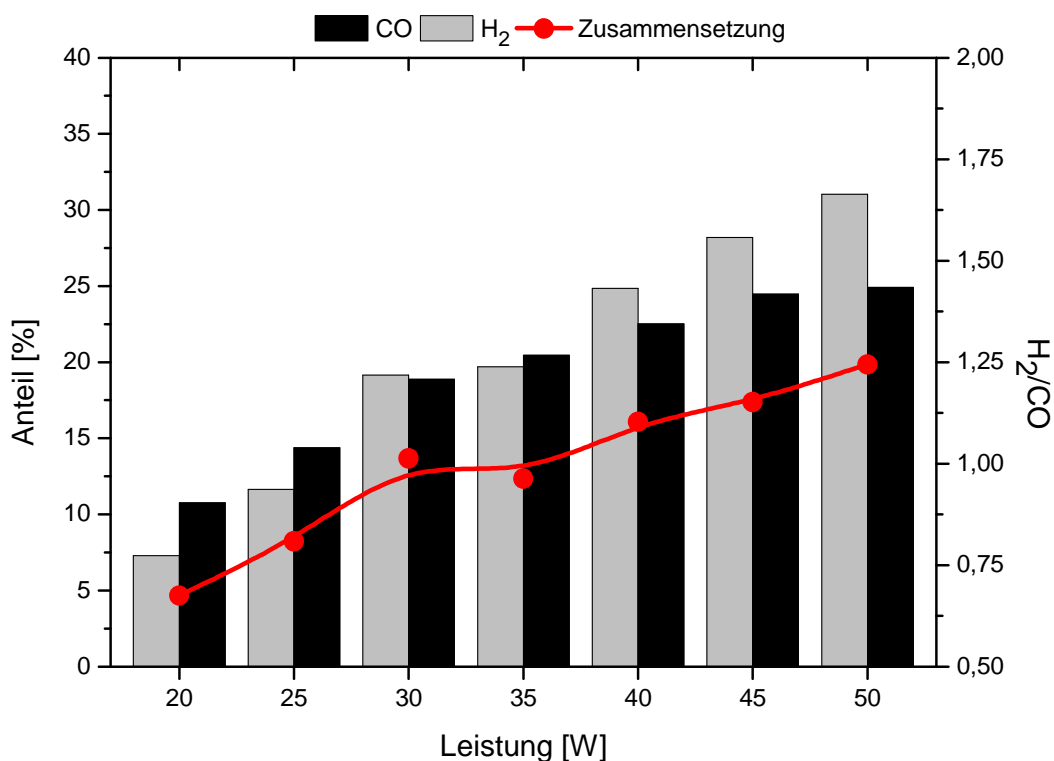
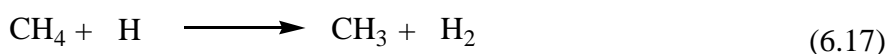


Abb. VI-2: Quantifizierte Anteile von H₂ und CO. Die rote Linie stellt die Zusammensetzung des Synthesegases dar.

Der im Produktgasstrom quantifizierte H₂-Anteil liegt zwischen 7,3% (20 Watt) und 31% (50 Watt). Der CO-Anteil liegt im Bereich von 10,8% bis 25,9%, was zu Zusammensetzungen des Synthesegases (H₂/CO-Verhältnis) von 0,68 bei 20 W und bis zu 1,25 bei 50 Watt führt. Die Zunahme der Anteile durch Erhöhung der Leistung wurde auch von anderen Arbeitsgruppen beobachtet, wie z.B. der Arbeitsgruppe von Valentin Goujard^[19] oder die unserer Projektpartner von Krzysztof Schmidt-Szałowski^[20].

Molekularer Wasserstoff ist neben CO das Hauptprodukt der hier vorgestellten plasma-chemischen Reaktionen. Die Dissoziationsenergie von H₂ liegt in der Größenordnung der hier aufgeführten Moleküle (4,52 eV). H₂ ist jedoch ein sehr kleines Molekül mit einem ungewöhnlich kleinen Stoßquerschnitt, so dass Stöße mit Elektronen weniger wahrscheinlich sind als bei anderen Molekülen.

Die Bildung von molekularem Wasserstoff kann über verschiedene Reaktionskanäle erfolgen. Der bedeutenste Mechanismus erfolgt über die Abstraktion eines H-Atoms durch ein H-Radikal (Primärfragment) vom Eduktmolekül CH₄ und wird durch nachfolgende Gleichung dargestellt:



Als zusätzlicher Reaktionskanal zur Bildung von H_2 kommt bei hohem Druck die Dreistoßreaktion zum Tragen, die durch Gleichung (6.18) dargestellt werden kann:



Zwei H-Radikale können über einen dritten Stoßpartner M direkt zu H_2 reagieren. Als Stoßpartner können neben Helium auch die Wände, die innere Elektrode und gegebenenfalls die makroskopischen Teilchen der katalytischen Wirbelschicht fungieren bzw. durch einen Absorptionsmechanismus ersetzt werden, wobei die H-Atome durch die Katalysatorkörner absorbiert werden können (siehe VI.2 S.108).

Des Weiteren können H_2 -Moleküle durch eine Abstraktionskette der entsprechenden CH_x -Radikale gebildet werden:

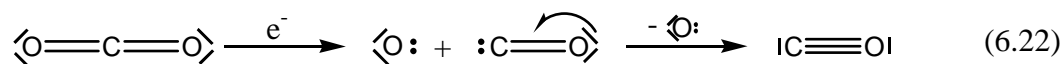


Die Wahrscheinlichkeit der Wasserstoffbildung nimmt durch die Erhöhung der Leistung am Reaktor zu, da diese mit der Erhöhung der Mikroentladungen pro Fläche einhergeht (siehe Kapitel II). Über die Dissoziationsreaktionen (6.01) (Tab VI-2) und (6.03)-(6.05) (Tab VI-3) steigt die H-Radikalkonzentration mit Erhöhung der Leistung stark an, wodurch alle postulierten Bildungsmechanismen von molekularem Wasserstoff angeregt werden.

Aus der Abstraktionskette der Reaktionen (6.17 und (6.19)-(6.21) sowie den Dissoziationen von CH_4 bzw. CH_x ((6.17 und (6.03)-(6.05)) ergibt sich, dass der Gasstrom zwar an Methan verarmt, jedoch die Konzentration der H-Quelle relativ konstant bleibt. Nur durch die Bildung von Carbon Black wird eine H-Quelle endgültig ausgeschaltet (Reaktion (6.03) (6.21)).

Im Leistungsbereich zwischen 20 und 25 Watt können nur relativ geringe Mengen molekularen Wasserstoffs gefunden werden. Diese Beobachtungen hängen mit der Anzahl der Mikroentladungen (Filament) zusammen. Sie ist bei kleinen Leistungen sehr gering und führt zu einer geringen Primärfragmentierung ((6.01) und (6.02)). Dieses führt unweigerlich zu einer stark eingeschränkten Produktbildung. Im DBE-Reaktor befinden sich also nur geringe Mengen von CH_3 , H und O Radikalen bzw. CO. Daraus folgt, dass die beiden bevorzugten Bildungsmechanismen von H_2 stark limitiert sind (Gl. (6.17 und (6.18). Reaktion (6.18 sollte unter diesen Bedingungen weitgehend ausgeschaltet sein, da die Chance, dass sich zwei Wasserstoffradikale treffen nur gering ist. Reaktion (6.17 ist somit der bevorzugte Mechanismus bei kleinen Leistungen.

Im Gegensatz zu H_2 kann CO durch Reaktion (6.02) direkt über den nachfolgenden Mechanismus (6.22) gebildet werden.

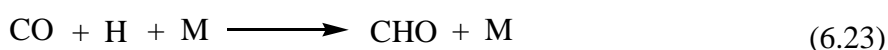


Dieser Effekt ist so stark ausgeprägt, dass trotz der höheren Methananteile im Gasgemisch (Faktor 1.5) weniger Wasserstoff gebildet wird. Somit bildet sich bei kleinen Leistungen mehr CO als H_2 und somit ein H_2/CO -Verhältnis kleiner als 1.

Wird die Leistung am Generator erhöht, so steigt der gebildete H_2 Anteil erheblich schneller an als der von CO. Diese Beobachtung lässt sich durch folgende Faktoren erklären:

Die Anzahl der entstehenden Mikroentladungen pro Fläche nimmt mit zunehmender Leistung zu. Die Wahrscheinlichkeit der Dissoziation von Eduktgasteilchen wird also durch beide Bedingungen ansteigen; dies führt somit zum drastischen Anstieg der Primärfragmente. Da die Dissoziationsenergie von CH_4 (4.48 eV), im Vergleich zu der von CO_2 (5.52 eV), geringer ist, wird das Methan im größeren Maße dissoziiert (siehe VI.1.a S.93). Es stehen der Reaktion also mehr CH_x und H Fragmente zur Verfügung.

Während zur CO-Bildung auch weiterhin nur ein Reaktionskanal offen steht, wird die Produktion von H_2 durch Gl. (6.19) - (6.21) ergänzt. Die Postulierung dieser Abstraktionskette kann durch die Quantifizierung von Carbon Black bestätigt werden (siehe VI.1.d S.100). Des Weiteren kommt die Dissoziationskette von CH_4 ((6.01) und (6.03)-(6.05)) stärker zum Tragen. Außerdem wird die Konzentration der H-Radikalquelle nur geringfügig reduziert; CH_{1-3} steht auch weiterhin als H-Radikalquelle zur Verfügung. Die Verarmung der H-Quelle beruht also hauptsächlich auf einer Vergrößerung der Stoffmenge des Gases (aus einem Mol Methan werden 2 Mol Wasserstoff). Erst durch die Bildung von CB wird die H-Quelle vollständig eliminiert. Im Gegensatz dazu kann aus einem CO_2 immer nur ein CO gebildet werden; da durch Erhöhung der Leistung immer mehr CO_2 dissoziiert wird, steht immer weniger CO_2 der Startreaktion (6.02) zur Verfügung. Des Weiteren kann ein Sauerstoff des CO_2 durch ein H-Radikal abstrahiert werden (siehe Gl. (6.10)). CO kann durch H-Radikale abgebaut werden. Da CO eine sehr hohe Dissoziationsenergie aufweist (siehe oben), ist Gl. (6.23) der bevorzugte Reaktionskanal über den CO aus dem Produktgemisch entfernt wird.



Das so gebildete CHO-Radikal kann über eine breite Masse von Reaktionen in andere Produkte überführt werden^[41] und wird so aus dem Produktgemisch entfernt. Der Stoßpartner M kann hier wiederum ein anderes Gasteilchen sein, bzw. durch einen

Absorptionsmechanismus auf den Katalysatorkörnern ersetzt werden. Wasserstoff und Kohlenmonoxid werden in den späteren Ausführungen als Synthesegas zusammengefasst. Diese Beobachtung wurde auch von Guoa et al^[24] bestätigt, die ähnliche Gasmischungen benutzten. Die Entladungen selber wurden allerdings durch einen kHz Generator realisiert.

VI.1.c. Selektivität der Einzelkomponenten

Die Selektivität ist ein Ausdruck in der technischen Chemie wie spezifisch die Umsetzung einer chemischen Reaktion verläuft. Dabei wird der Anteil des umgesetzten Eduktes, unter Berücksichtigung des stöchiometrischen Verhältnisses, ins Verhältnis zum jeweiligen Produkt gesetzt. Es gilt nachfolgende allgemeine Gleichung:

$$S = \sum_i \frac{(n_k - n_{k0}) \cdot v_i}{(n_{i0} - n_i) \cdot v_k} = \frac{Y_k}{X_i} \quad (6.24)$$

Die Gleichung beschreibt das Verhältnis zwischen der Ausbeute des Stoffes k zur umgesetzten Menge des Eduktes i. Daraus folgt im Falle von H₂ und CO:

$$S(\text{H}_2) = 2 \cdot n_{\text{H}_2}(\text{H}_2) / 4 \cdot n_{\text{CH}_4}(\text{converted CH}_4) \quad (6.25)$$

$$S(\text{CO}) = 1 \cdot n_{\text{CO}}(\text{CO}) / 1 \cdot n_{\text{CH}_4}(\text{converted CH}_4) + 1 \cdot n_{\text{CO}_2}(\text{converted CO}_2) \quad (6.26)$$

Die Wasserstoffselektivität ist nach Gleichung (6.25) ausschließlich von der Menge des umgesetzten Methans abhängig. Die H₂ Selektivität wird also anhand der von CH₄ freigesetzten Wasserstoffatome berechnet. Die Selektivität von Kohlenmonoxid wird über die Kohlenstoff-Balance berechnet, da der Kohlenstoff des Methans in CO konvertiert werden kann.

Die erhaltenen Selektivitäten von H₂ und CO (y-Achse) wurden wiederum gegen die Leistung aufgetragen und in Abb. VI-3 illustriert.

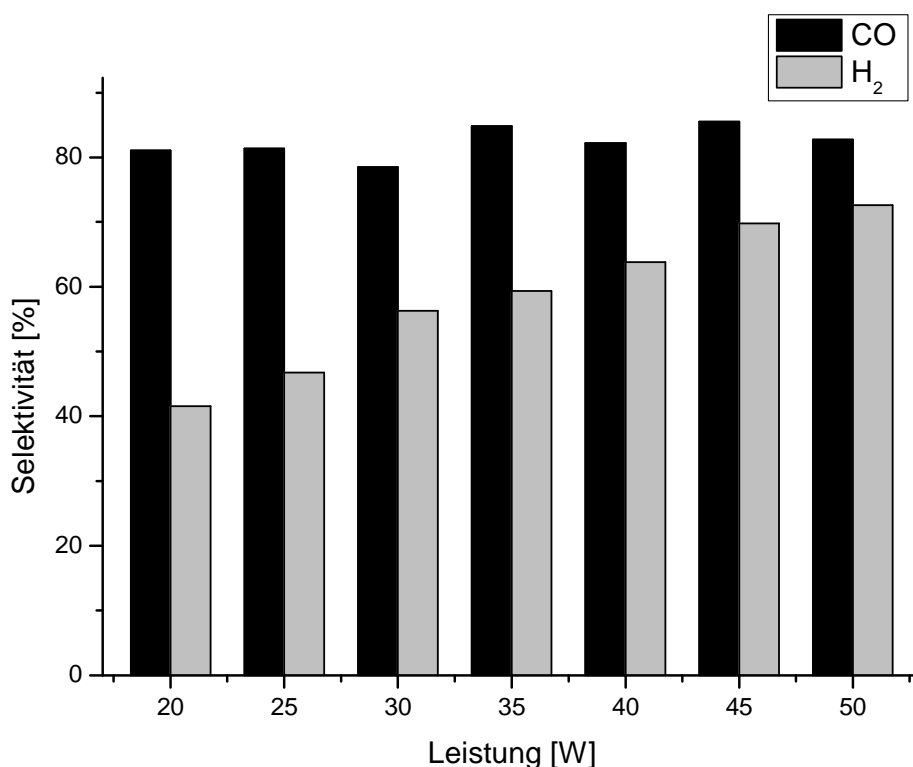


Abb. VI-3: Ermittelte Selektivität von H₂ und CO in Abhängigkeit von der Leistung.

Wie aus Abb. VI-3 abzulesen ist, ändert sich die Selektivität von CO kaum; sie liegt bei etwa 80% im gesamten untersuchten Bereich.

Die Dissoziationsenergie von CO (11.16 eV) ist sehr groß; größer als die einer typischen C-C Dreifachbindung, die typischerweise 9.41 eV beträgt. Tab VI-5 zeigt typische Dissoziationsenergien der verschiedenen C-C Bindungen.

Tab VI-5: Dissoziationsenergien von C-C-Bindungen^[12].

Bindungstyp	Dissoziationsenergie [eV]
C—C	3.58
C=C	5.41
C≡C	9.41

CO wird nur schwer weiter dissoziiert, da die mittlere Energie der Elektronen innerhalb eines Filaments gerade von 1-10 eV reicht (siehe II.4.c S.25). Es kann also davon ausgegangen werden, dass nahezu das insgesamt umgesetzte CO₂ zu CO konvertiert wird. Dies bestätigt die Beobachtung der relativ konstanten Selektivität von CO. Zusätzlich muss noch Methan-Kohlenstoff bei der CO Bildung involviert sein, da die Selektivität von CO größer ist als der

Wert, der ausschließlich mit CO_2 erreicht werden könnte; die Selektivität erreicht einen Wert von weit über 100%, wenn nur die Konvertierung von CO_2 in CO betrachtet wird.

Auf diese Weise kann gezeigt werden, dass die Reaktionskette (6.01) und (6.03) - (6.05) (vollständige Dehydrierung von Methan) existieren muss, um den CO Überschuss zu erklären. Daraus folgt, dass große Mengen an Wasserstoff-Radikalen zur Verfügung stehen müssen. Die Tendenz der H_2 -Selektivität stützt diese Annahme (siehe Abb. VI-3). Sie steigt von 36.1% (20 W) bis 72.6% (50 W) annähernd linear an. Dies sollte auch die erhöhte Produktion von wasserstoffhaltigen Spezies wie Ethan zur Folge haben, was ebenfalls beobachtet wurde (siehe Ethan VI.3.f S.125).

Obwohl H_2 eine ähnliche Dissoziationsenergie hat wie Methan, ist H_2 das bevorzugte Produkt bei höheren Leistungen. H_2 ist ein sehr kleines Molekül und besitzt daher einen sehr kleinen Stoßquerschnitt, was eine Dissoziation von H_2 sehr unwahrscheinlich macht. Bei größeren Molekülen kann der genau gegenteilige Effekt beobachtet werden (siehe VI.1.e-g S.102-1057). So erreicht z.B. CH_2O einen Spitzenwert, der durch zu hohe Leistungen wieder absinkt (siehe VI.1.g S.105).

VI.1.d. *Carbon Black*

Nach der in V.3 S.87 geschilderten Methode wurde der Carbon Black Anteil bestimmt (siehe Tab VI-6).

Tab VI-6: Gravimetrisch bestimmte Masse von Carbon Black in Abhängigkeit verschiedener Leistungen

Leistung [W]	Carbon Black [mg/h]	Carbon Black [%]
20	0	0
25	0	0
30	0	0
35	0	0
40	22	0,76
45	26	0,89
50	32	1,10
55	41	1,41
60	53	1,82

Der ermittelte Anteil von CB wurde gegen die Leistung aufgetragen und durch Abb. VI-4 graphisch dargestellt.

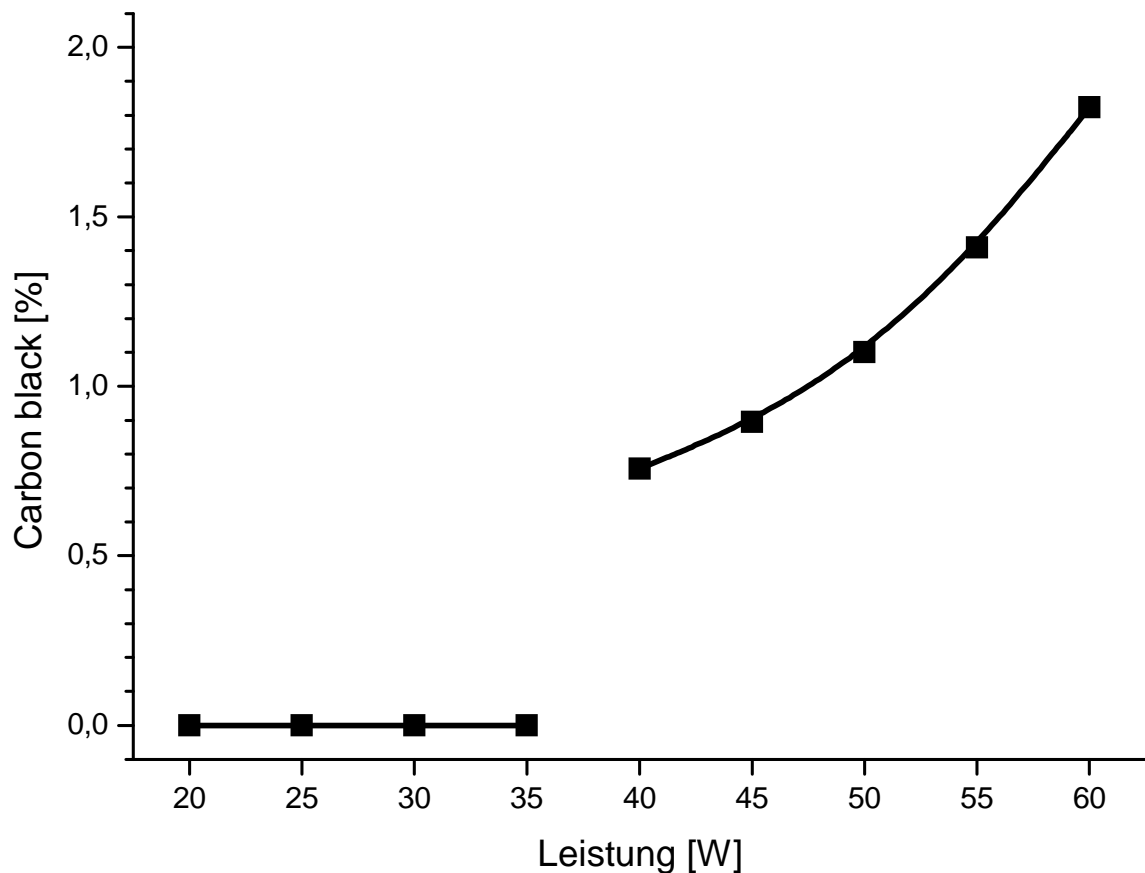


Abb. VI-4: Gebildete Menge von Carbon Black in Abhängigkeit von der eingesetzten Leistung. Die Bildungsschwelle liegt zwischen 35 und 40 Watt. Die Datenpaare sind der Tab VI-6 entnommen.

Es ist deutlich ein Schwellenwert für die CB-Bildung zu erkennen, der zwischen 35 und 40 Watt liegt. Es kann also geschlussfolgert werden, dass an dieser Stelle Reaktion (6.05) und/oder (6.21) einsetzt. Reaktion (6.05) kann einsetzen, wenn genügend CH-Radikale und Elektronen zur Verfügung stehen. Die CH-Konzentration steigt durch Vergrößerung der Leistung an, was durch die OES-Experimente verifiziert werden kann (siehe VI.4 S.133). Zusätzlich können Elektronen durch thermische Emission entstehen. Dieses Postulat passt zur Beobachtung, da gerade bei hoher Leistung die innere Elektrode stark erhitzt wird und teilweise anfängt zu glühen. Der Reaktion stehen also erheblich mehr hochenergetische Elektronen zur Verfügung. Reaktion (6.21) wird durch die Erhöhung der H-Radikalkonzentration wahrscheinlicher, was ebenfalls bei höherem Leistungsniveau beobachtet werden kann (höhere H_2 -Anteile bestätigen auch höhere H-Radikalkonzentrationen). Oberhalb der Bildungsschwelle existiert ein exponentieller

Zusammenhang zwischen Leistung und CB-Anteil (approximierte Kurve ab 40 W). Die Quelle für CB ist ausschließlich Methan, da bei analogen Experimenten, bei denen exklusiv CO_2 in He eingesetzt wurde, keine CB-Bildung beobachtet werden konnte. Diese Beobachtung stimmt mit dem Postulat überein, so dass die sehr stabile C-O-Dreifachbindung durch den Elektronenbeschuss nur schwer dissoziiert werden kann (siehe (6.07)). Des Weiteren wurde weniger CB bei Experimenten gefunden, bei der die Gasmischung 5/0/95 (kein CO_2) untersucht wurde. Dies deutet auf eine zusätzliche Schlüsselreaktion bei der CB Produktion hin, bei der Sauerstoffradikale bzw. ein Reaktionsintermediat des O-Radikals (z.B. OH oder CHO) involviert sind. Carbon Black ist ein unerwünschtes Nebenprodukt und gesundheitlich bedenklich, da es als sehr feiner Staub vorliegt und u.a. Bauteile der Versuchsanlage beschädigen kann (Spiegel der Messzelle, Vakuumpumpe). Deshalb wurde darauf verzichtet noch höhere Leistungen zu untersuchen.

VI.1.e. *Ethan*

Ein weiteres Produkt ist Ethan. Durch die Überwachung des Ethan-Anteils können weitere Rückschlüsse auf die ablaufenden Reaktionsmechanismen getroffen werden. In Abb. VI-5 sind der Anteil von Ethan (rechte y-Achse) und die Selektivität (linke y-Achse) gegen die am Generator eingestellte Leistung aufgetragen.

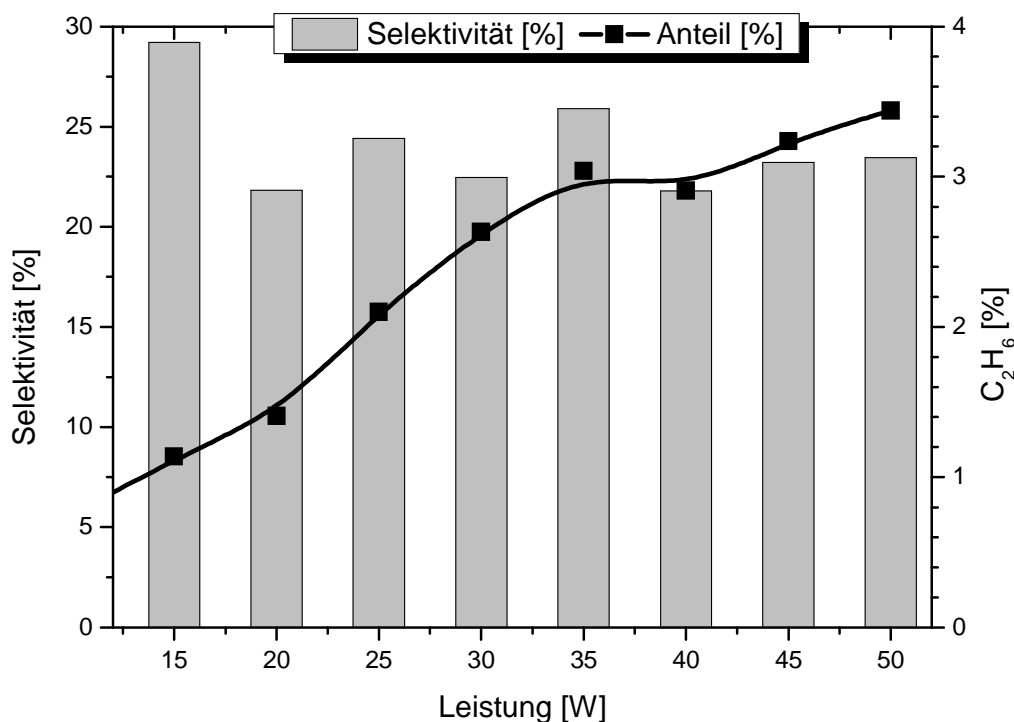
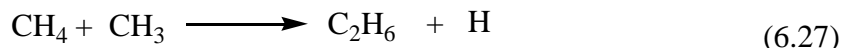
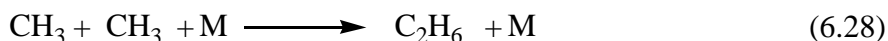


Abb. VI-5: Entwicklung der Selektivität und des Anteiles von Ethan in Abhängigkeit von der Leistung

Anhand von Abb. VI-5 kann gezeigt werden, dass der gebildete Ethananteil mit der Leistung stetig wächst. Dies verdeutlicht, dass die Anzahl der CH_3 -Radikale pro Volumenelement wachsen muss, da der bedeutendste Reaktionskanal des Ethans durch Reaktion (6.27) dargestellt wird.



Durch (6.28) wird ebenfalls ein denkbarer Mechanismus beschrieben, der bei höheren Leistungen (und Gesamtdrücken) zum Tragen kommt (die CH_3 -Konzentrationen steigen an).



Reaktion (6.28) benötigt allerdings einen Stoßpartner, der die entstehende Energie aufnimmt. Sie gewinnt bei höheren Drücken an Bedeutung.

Aufgrund der vorherrschenden Bedingungen im Reaktor sind nachfolgende Abbaureaktionen denkbar:



Aus den Dissoziationsenergien, die durch (6.29) und (6.30) dargestellt sind, ist ersichtlich dass der Aufbau größerer Moleküle über C_2H_5 -Radikale stark gehemmt ist. Ethan wird eher an der C-C Bindung gespalten als an der C-H-Bindung. Die als Richtwerte für Bindungsdissoziation bezüglich von C-C Bindungen geltenden die Werte können Tab VI-5 S.99 entnommen werden.

Zusätzlich wird die Postulierung der Abbaureaktionen (6.29) und (6.30) auf die Zahlenwerte der Selektivität gestützt. Es wird eine leicht abfallende Selektivität beobachtet, die bestätigt, dass Produkte wie Ethan bei höheren Leistungen wieder abgebaut werden können, denn andernfalls müsste die Selektivität annähernd parallel zum Anteil steigen. Diese Beobachtung stimmt mit den Schlussfolgerungen aus VI.1.b und VI.1.c (S.94-98) überein, wo gezeigt wurde, dass die Selektivität von H_2 immer weiter ansteigt und neben CO ein bevorzugtes Produkt dieses Verfahrens ist. Ein weiterer Hinweis auf die Richtigkeit der getroffenen Annahmen ist der Vergleich der Dissoziationsenergien von C-H bzw. C-C des Ethans (siehe (6.29) und (6.30)). Der Aufbau von schwereren Kohlenwasserstoffen ist relativ unwahrscheinlich, da zur Abspaltung eines H-Radikals vom Ethan (4.25 eV) ca. 25% mehr Energie nötig ist, als für die Trennung des Ethan C-C Gerüsts (3.31 eV) und somit die Rückbildung zu zwei CH_3 -Radikalen. Ethan ist ein verhältnismäßig großes Molekül, was die Kollisionswahrscheinlichkeit mit Elektronen erhöht (deutlich größerer Stoßquerschnitt).

VI.1.f. Ethen und Ethin

Beide C₂-Kohlenwasserstoffe sind Nebenprodukte, die in Sub- bzw. kleineren % Bereichen gebildet werden. Sie wurden in Abb. VI-6 dargestellt.

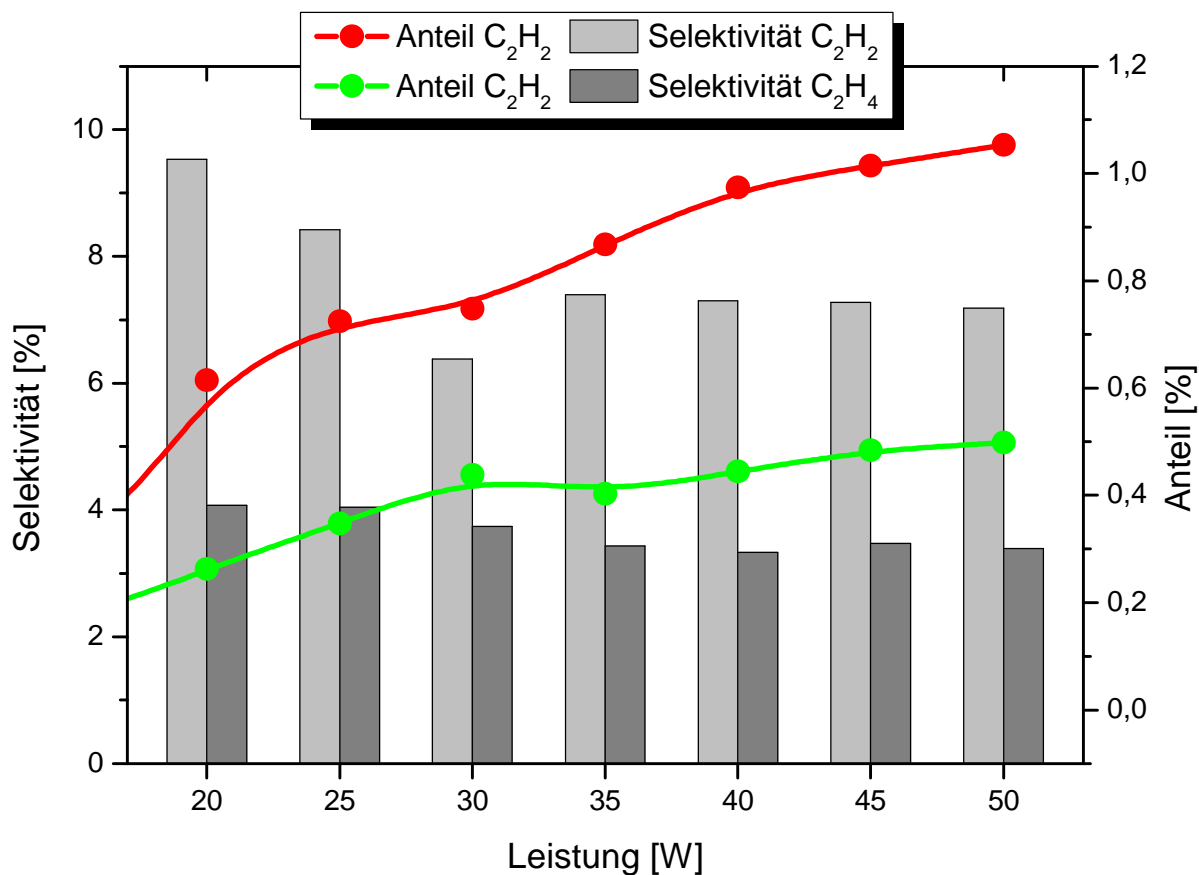
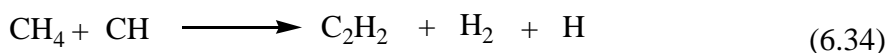
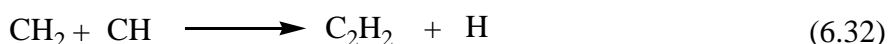


Abb. VI-6: Gebildete Ethen- und Ethin-Anteile und deren Selektivitäten in Abhängigkeit von der Generatorleistung

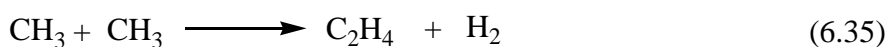
Ethin ist ebenfalls ein sehr stabiles Produkt und wird bevorzugt bei höheren Temperaturen gebildet. Der geringe Ethin-Anteil deutet ebenfalls auf milde Temperaturen im Reaktor hin. Da Ethin eine C-C Dreifachbindung hat, ist es an dieser Position im Molekül nur schwer zu spalten. Ethin ist somit ein sehr stabiles Endprodukt, welches unter den hier zugrundeliegenden Parametern fast ausschließlich an der C-H-Bindung gespalten werden kann (vgl. Tab VI-5 S.99), da die C-C-Dreifachbindung sehr stabil ist.

Der Bildungsmechanismus des Ethins verläuft immer über ein CH-Radikal (Gl. (6.31) - (6.34)), so dass über eine Detektion des CH-Emissionslichtes der Verlauf der Ethinbildung qualitativ ausgewertet werden kann (siehe III.1.f S.37, IV.9 S.79 und VI.4 S.133).



Die Analyse von C_2H_2 kann in Kapitel VI.4 S.133 nachgelesen werden. Dort werden die gemessenen Emissionsintensitäten den infrarotspektroskopisch ermittelten Anteilen direkt gegenübergestellt.

Ethen wird in geringeren Anteilen als Ethin gefunden, obwohl es über die Intermediate CH_3 und CH_2 gebildet werden kann (Gleichung (6.35) und (6.36)).



CH_3 und CH_2 sollten in höheren Konzentrationen auftreten als CH , welches für die Bildung von Ethin unabdingbar ist (Gleichung 3.26-29 bzw. VI.4 S.133). Da aber Ethin signifikant stabiler ist (an der C-C- und C-H-Bindung), tendiert die Zusammensetzung des Produktstromes eher zu diesem Teilchen. Dies bestätigt die Annahme, dass entstandene Teilchen durch Elektronenbeschuss oder durch Nebenreaktionen wieder abgebaut werden können.

Die Selektivität nimmt für beide Moleküle durch Erhöhung der Leistung ab, so dass insgesamt der Trend zu den beiden Endprodukten H_2 und CO (evt. CB und Wasser) postuliert werden kann.

VI.1.g. Formaldehyd

Formaldehyd wird im Produktgasstrom bis zu 2.5 % nachgewiesen und ist neben Methanol eine Verbindung, bei der eine C-O-Funktion vorliegt. CH_2O ist eine sehr wertvolle Verbindung, da es ein Endprodukt darstellt und nicht weiter veredelt werden muss, wie Synthesegas. Die Identifizierung und Quantifizierung von CH_2O konnte anhand eines isolierten Signals bei Wellenzahl von ca. 1745 cm^{-1} durchgeführt werden (siehe Abb. VI-7).

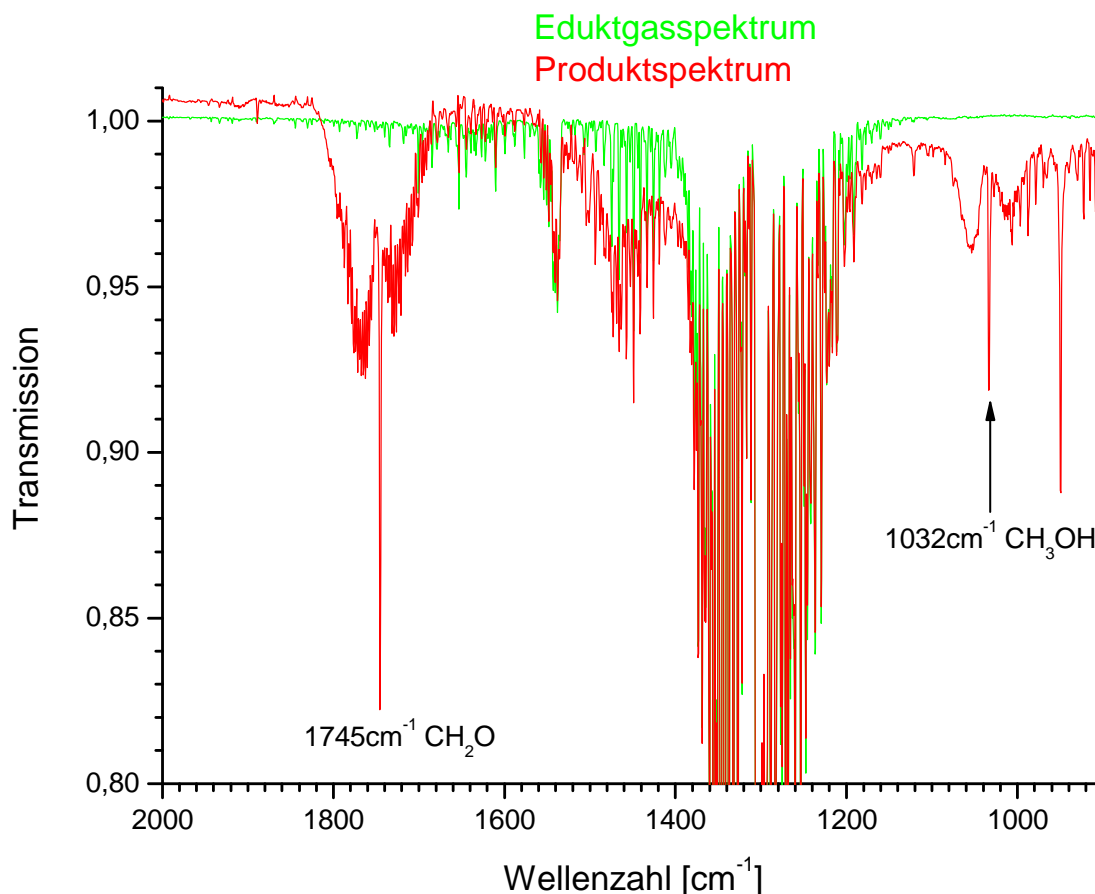


Abb. VI-7: Detailausschnitt des FTIR-Spektrums im Frequenzbereich des zur Quantifizierung herangezogenen CH₂O-Signals.

Abb. VI-7 zeigt, dass ein CH₂O Signal (C-O-Schwingung) bei Wellenzahl 1745 cm⁻¹ durch die Plasmabehandlung gebildet wird. Es ist nicht im Eduktgasspektrum (grün) zu beobachten, sondern exklusiv in Spektren des Produktgasstroms (rot). Die Anlage wurde anhand dieses Signals auf Formaldehyd kalibriert (siehe IV.2.c S.55). Die gemessenen Anteile bzw. Selektivitäten sind in Abb. VI-8 dargestellt.

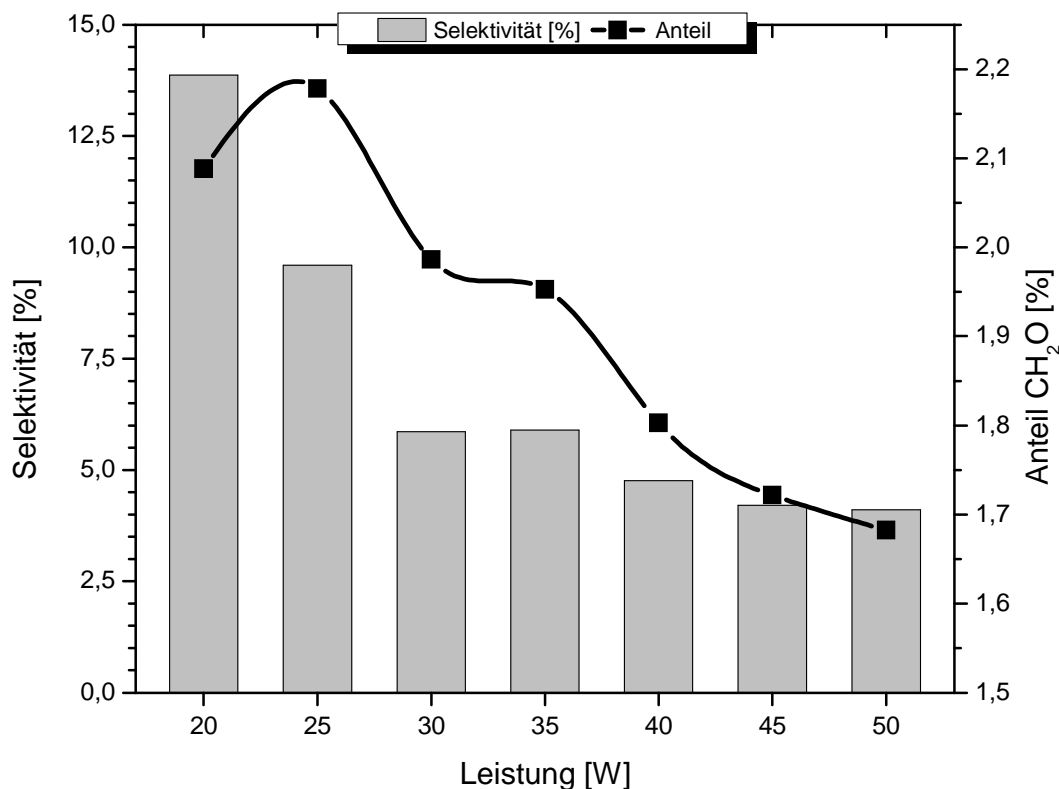
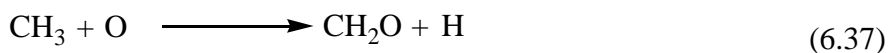


Abb. VI-8: Selektivitäten und Anteile von Formaldehyd in Abhängigkeit von der Leistung

Aus Abb. VI-8 geht hervor, dass ein Maximum der Formaldehydausbeute bei 25 Watt existiert. Der Aufbau von CH₂O wird durch die Reaktion (6.37) über die Radikale CH₃ und O eingeleitet.



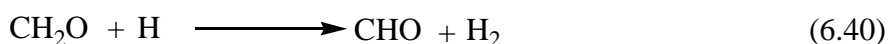
Durch die geringe Dissoziationsenergie (3,18eV) und die Größe des Moleküls, kann Formaldehyd leicht durch Kollision mit Elektronen wieder über Gleichung (6.38) abgebaut werden.



Des Weiteren ist es denkbar, dass Formaldehyd über H-Radikale abgebaut wird. Wobei Reaktion (6.38) die Rückreaktion von (6.37) ist. Da die Reaktion von (6.38) einen zusätzlichen Stoßpartner M benötigt^[41], ist diese unwahrscheinlicher, als die Hinreaktion.



Ferner kann Formaldehyd durch H-Radikale direkt zu Wasserstoff und einem CHO-Radikal umgesetzt werden:



Dass ein Zusammenspiel aus den Aufbaureaktionen (6.37) und den Abbaureaktionen (6.38), (6.39) und (6.40) existieren muss, kann aus dem maximalen Anteil von CH_2O bei 25 Watt hergeleitet werden. Dabei kommen die in den Kapiteln VI.1.a S.93 und VI.1.b S.94 getroffenen Postulate voll zur Geltung:

Werden geringe Leistungen eingekoppelt, existieren nur relativ geringe Mikroentladungen pro Fläche. Dies führt zu geringen Radikalkonzentrationen und zu wenig ablaufenden Reaktionen. Reaktion (6.37) kann allerdings losgelöst von den drei Abbaureaktionen ablaufen, die gerade bei höheren Leistungen und somit mehr Filamenten und H-Radikalanteilen einen entscheidenden Einfluss auf die Produktausbeute haben.

VI.2. Katalysatoren

Der homogen betriebene Reaktor wurde bei den im Folgenden geschilderten Experimenten um eine Wirbelschicht erweitert (siehe V.2 und V.4). Alle anderen Randbedingungen wurden beibehalten. Als katalytische Wirbelschicht wurden $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ eingesetzt, die uns von unseren DFG-Projektpartnern der Universität Warschau zur Verfügung gestellt wurden. Nähere Angaben zu den Katalysatoren können in den Veröffentlichungen [20,27] eingesehen werden. Die gesammelten Produktdaten des heterogenen Betriebes werden anschließend mit denen des homogenen Betriebes vergleichen, um Aussagen über die Wirkung der Katalysatoren treffen zu können. In Abb. VI-9 wurden schließlich die Konversionen des homogenen- und heterogenen Betriebs zusammen dargestellt.

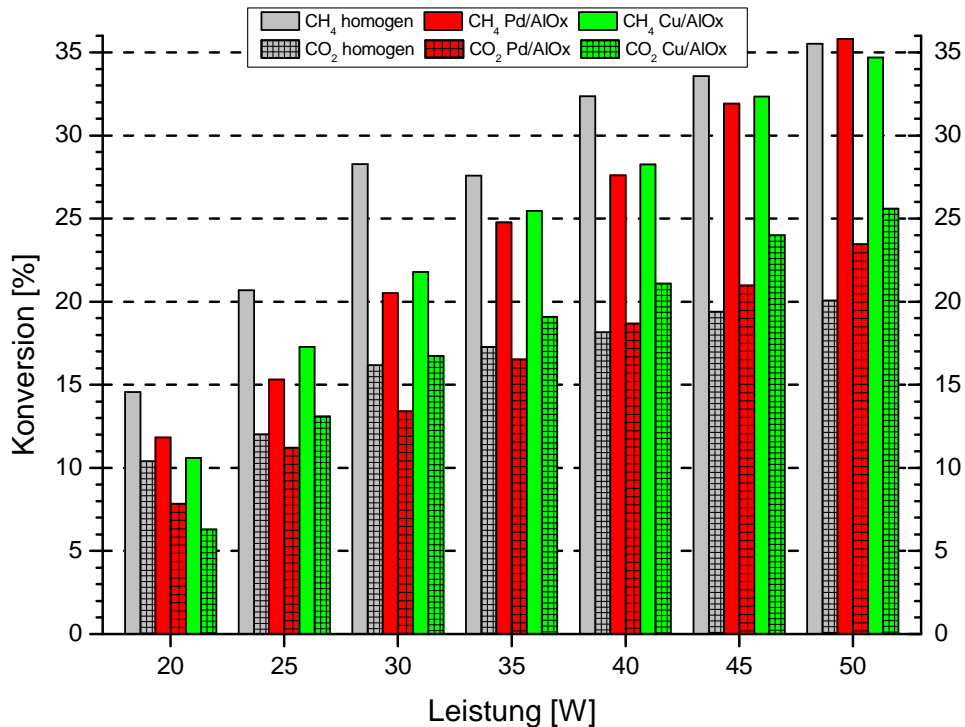


Abb. VI-9: Quervergleich der Konversionen der homogenen (grau) und heterogenen (rot, grün) Betriebsweise des Reaktors

Bei sehr kleinen Leistungen werden die Konversionen der Edukte durch die Wirbelschicht stark gehemmt.

Die Katalysatorteilchen bestehen zum Großteil aus dem dielektrischen Material Al₂O₃, wodurch sie starken Einfluss auf das elektrische Feld innerhalb des Reaktors nehmen. Aus einschlägigen Literaturen geht hervor, dass die Kapazität eines Kondensators stark zunimmt, wenn eine oder beide Platten mit einem dielektrischen Material beschichtet werden^[33]. Unter gleichbleibenden Bedingungen benötigt der heterogene Betrieb mehr Leistung bzw. Zeit, bis er sein maximales elektrisches Feld aufgebaut hat. Dies resultiert aus der hohen Frequenz (13,56 MHz), mit der der Reaktor gefahren wird:

Besonders bei kleinen Leistungen kann sich die Polung der Spannungsquelle umkehren, bevor ein Kondensator, hier der DBE Reaktor, voll aufgeladen ist. Daraus folgt, dass dieser sein maximales elektrisches Feld nicht mehr erreichen kann. Das elektrische Feld erreicht somit erst sehr spät (oder gar nicht mehr) sein Maximum. Besonders spürbar ist dieser Effekt bei kleinen Leistungen, da im zeitlichen Mittel relativ wenige Elektronen auf die Kondensatorplatten fließen und sich nur schwache Felder aufbauen können. Die Endgeschwindigkeit der Elektronen wird stark nach Gleichung 2.04 reduziert. Dieses Problem sollte mit Vergrößerung der Leistung kompensiert werden, was aus den experimentellen

Daten auch hervorgeht. Die Konversionen von Methan gleichen sich bei höheren Leistungen zwischen homogenem- und heterogenem Betrieb immer mehr an und sind bei 50 Watt annähernd gleich.

Bei kleinen Leistungen werden ähnliche Tendenzen auch bei CO_2 beobachtet; bei höheren Leistungen erhöht sich die Konversion im heterogenen Betrieb. Während im homogenen Betrieb eine CO_2 Konversion von ca. 20% erreicht wird, erhöht sich diese beim Einsatz der Pd/AlOx Wirbelschicht um ca. 15% auf 23% und beim Einsatz der Cu/AlOx Wirbelschicht um ca. 1/4 auf 25%.

Aus der Auswertung der H_2 und CO Daten geht hervor, dass die Reaktionen 3.09 und 3.16 (Abbau von CO und CO_2 über H-Radikale) einen starken Einfluss auf die Produktverteilung haben (Erklärung siehe unten). In Abb. VI-10 sind die Ergebnisse der homogenen den der heterogenen Betriebsweise gegenübergestellt. Die Balken (grau, rot und grün) stellen die Anteile von Wasserstoff und die schraffierten die von Kohlenmonoxid (linke y-Achse) dar. Die Linien symbolisieren die Synthesegaszusammensetzungen (rechte y-Achse). Die graue Farbgebung stellt die Anteile und Zusammensetzung unter homogenen Bedingungen dar, während grün und rot die heterogenen Bedingungen darstellen. Die rote Farbgebung stellt die Ergebnisse dar, die durch die Pd/AlOx Wirbelschicht erreicht wurden, grün symbolisiert die Cu/AlOx Wirbelschicht.

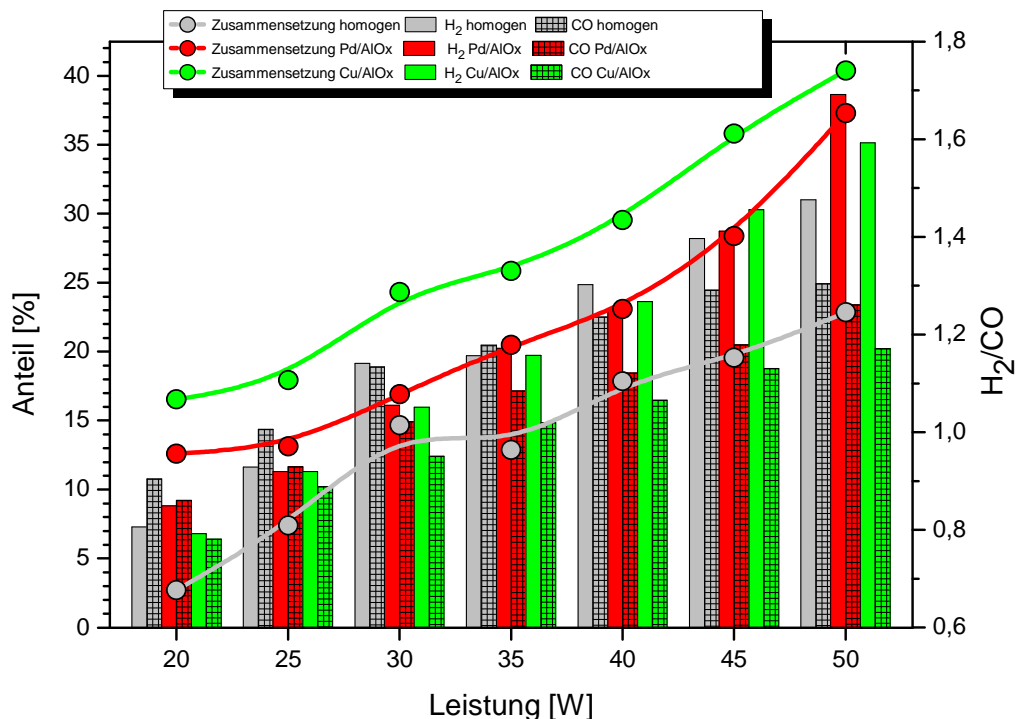


Abb. VI-10: Quervergleich zwischen den quantifizierten Anteilen von H_2 und CO des homogenen und heterogenen Betriebs.

Durch Einsatz der Pd/AlOx Wirbelschicht können die höchsten H₂ Anteile von 38.7% erzielt werden. Diese sind somit ca. 20% höher als die im homogenen Experiment (31.0%). Durch den Cu/AlOx Katalysator werden H₂-Anteile von 35.1% erreicht und liegen etwa 10% über den Werten der homogenen Betriebsweise.

Aus den ermittelten Produktanteilen ergeben sich verschiedene Synthesegaszusammensetzungen. Die Bereiche der beobachteten Werte der H₂/CO Verhältnisse liegen zwischen 0.96 und 1.65 beim Einsatz einer Pd/AlOx Wirbelschicht bzw. 1.07 bis 1.74 bei einer Cu/AlOx Wirbelschicht (vgl. homogenes Plasma 0.68 bis 1.25).

Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die H-Radikalkonzentration im heterogenen Betrieb erheblich größer sein muss, als im homogenen, da sich elementarer Wasserstoff ausschließlich über H-Radikale bildet. Alle Reaktionskanäle bei denen H-Radikale involviert sind werden somit wahrscheinlicher. Somit auch die oben postulierte Reaktion (6.10), die eine Erhöhung der CO₂-Konversion bewirkt. Des Weiteren ist aus den Daten, die durch Abb. VI-10 dargestellt sind, eine Reduzierung des CO-Anteils zu erkennen. Besonders die Cu/AlOx Wirbelschicht wirkt sich negativ auf den produzierten CO-Anteil aus. Der maximal erzielte CO-Anteil ist im homogenen Betrieb 24.9% bei 50 Watt Leistung. Die Cu/AlOx Wirbelschicht reduziert den CO-Anteil um knapp 20% auf 20.2%. Die erhöhte H-Radikalkonzentration im Reaktorvolumen bewirkt einen Abbau des CO-Moleküls über Reaktion (6.23). Das so gebildete CHO-Radikal kann über eine breite Masse von Reaktionen in andere Produkte überführt werden^[41] und wird so aus dem Produktgemisch entfernt; die Katalysatorkörner können wiederum den Stoßpartner M ersetzen und so die Wahrscheinlichkeit für Reaktion (6.23) drastisch erhöhen.

Wie die Katalysatoren in die Reaktion eingreifen ist schwer vorhersagbar. In verschiedenen Literaturstellen wurde ein allgemeiner Mechanismus vorgeschlagen, wie Moleküle auf Metalloberflächen absorbiert werden^[48]. Der Vorgang wird in Abb. VI-11 schematisch dargestellt.

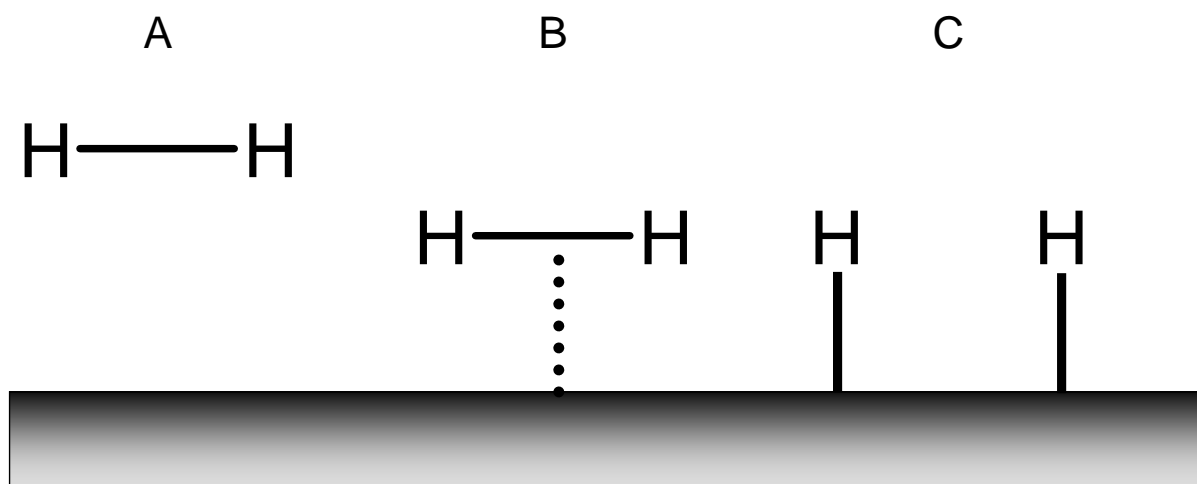


Abb. VI-11: Vorgeschlagener Mechanismus des assoziativen Absorptionsmechanismus.

Es handelt sich um einen assoziativen Absorptionsmechanismus bei dem Wasserstoff über sein bindendes σ -Orbital Elektronendichte an das leere d_{z^2} abgibt. Dadurch wird ein σ -Bindungscharakter zwischen dem Metall und H_2 aufgebaut. Die H-H-Bindung wird durch den Verlust von Elektronendichte aus dem bindenden MO geschwächt. Zusätzlich kann ein weiterer Elektronentransfer von einem d-Orbital mit z-Beteiligung des Metalls an das antibindende σ -Orbital des Wasserstoffes stattfinden, welches die H-H Bindung weiter schwächt und sie im Extremfall ganz auflöst. Die H-Metallbindung wird allerdings weiter gestärkt. Der Vorgang ist auch als Chemisorption bekannt.

Verschiedene Metalle besitzen unterschiedliche Chemisorptionsvermögen bezüglich verschiedener Moleküle. Tab VI-7 verdeutlicht dies:

Tab VI-7: Tendenz der Chemisorption für verschiedene Metalle auf verschiedene Moleküle

Metallgruppen	O_2	C_2H_2	C_2H_4	CO	H_2	CO_2	N_2
Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Fe, Ru	+	+	+	+	+	+	+
Ni, Co	+	+	+	+	+	+	-
Rh, Pd , Pt, Ir	+	+	+	+	+	-	-
Mn, Cu	+	+	+	+	\pm	-	-
Al , Au	+	+	+	+	-	-	-
Li, Na, K	+	+	-	-	-	-	-
Mg, Ag, Zn, Si, Ge, Sn, Pb, Sb	+	-	-	-	-	-	-

+ starke Chemisorption; \pm schwache Chemisorption; - keine Chemisorption

VI.2.a. Schwefelwasserstoff

Biogas kann das Katalysatorgift H_2S enthalten, wobei der Hauptteil von H_2S durch tierische Ausscheidungen, bzw. Haushaltsabfälle in die Biomasse gelangt^[3]. Biogas, welches seinen Ursprung aus pflanzlichen Abfällen hat, ist weniger mit H_2S belastet. Die Kenntnis des Schwefelwasserstoffanteils im Biogas ist deshalb unverzichtbar und wird routinemäßig von den Betreibern von Biogasanlagen überwacht. In Abb. VI-12 ist der H_2S Anteil dargestellt, der in dem Biogas gefunden wurde, das in der Biogasanlage Bioenergie Peine GmbH^[5] eingesetzt wurde.

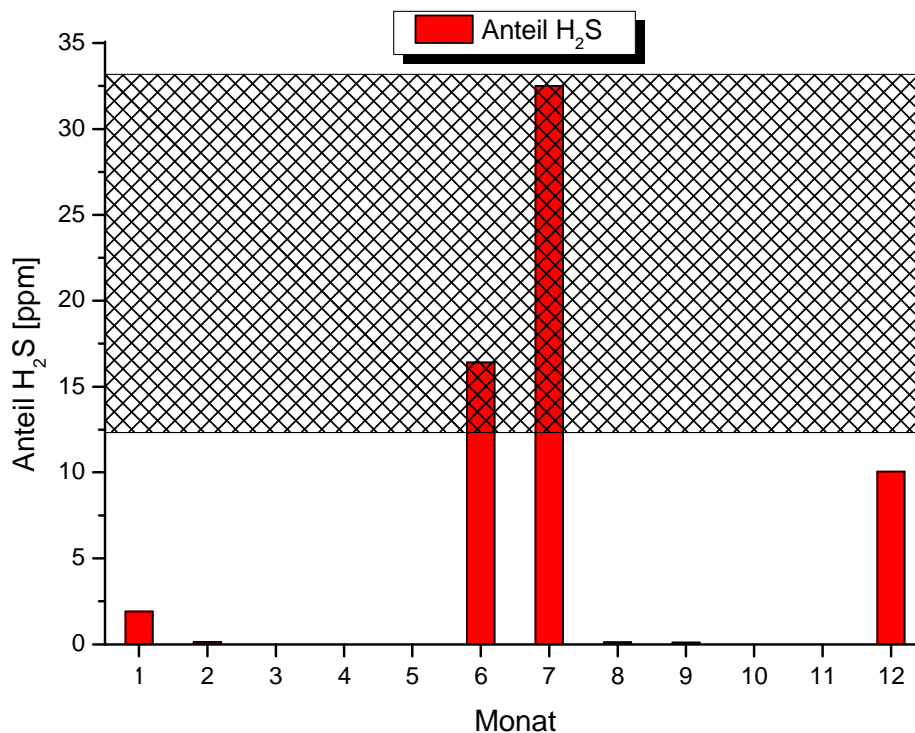


Abb. VI-12: Gemessene H_2S -Anteile im Biogas des Jahres 2009 die im Blockheizkraftwerk Bioenergie Peine GmbH eingesetzt wurde.

Die schraffierte Fläche stellt den kritischen Schwefelwasserstoffanteil dar, bei dem Katalysatoren desaktiviert werden können (10-15 ppm)^[48]. Nur in den Monaten Juni/Juli ist der H_2S Anteil sehr groß. Um also Biogas bei einem katalysatorgestützten Verfahren einsetzen zu können, müsste der H_2S Anteil abgetrennt, oder durch Verdünnung mit „besserem“ Biogas reduziert werden. Die restlichen 10 Monate sind unkritisch, was den H_2S -Haushalt betrifft.

VI.2.b. Temperatureffekte

Die oben genannten Katalysatoren erreichen erst jenseits der 200°C ihre maximale Aktivität. In der Praxis werden Katalysatoren in erster Linie als Festbett eingesetzt. Der gesamte Reaktor muss auf die benötigten Temperaturen gebracht und dort gehalten werden. Der gewünschten Reaktion wird also ungezielt Energie zugeführt. In diesem Teil des Experiments soll gezeigt werden, dass es ausreicht, exklusiv den Katalysator zu erhitzen, um Einfluss auf die Produktverteilung zu nehmen.

Zu diesem Zweck wurde der Reaktor um einen Heizbereich erweitert, durch den die katalytische Wirbelschicht erhitzt werden kann (siehe V.4 S.87). Es wurden wiederum die zwei heterogenen Plasmasysteme untersucht (Pd/AlOx und Cu/AlOx s.o.). Anstatt die Leistung am Generator zu erhöhen, wurde sie bei 25 Watt Generatorleistung belassen. Nach dem Zünden wurde die Wirbelschicht langsam aufgeheizt, bis eine Endtemperatur von ca. 250°C erreicht wurde.

In Abb. VI-13 sind die Konversionen von Methan und Kohlendioxid beim Einsatz der heterogenen Systeme gegenübergestellt und gegen die Katalysatortemperatur aufgetragen:

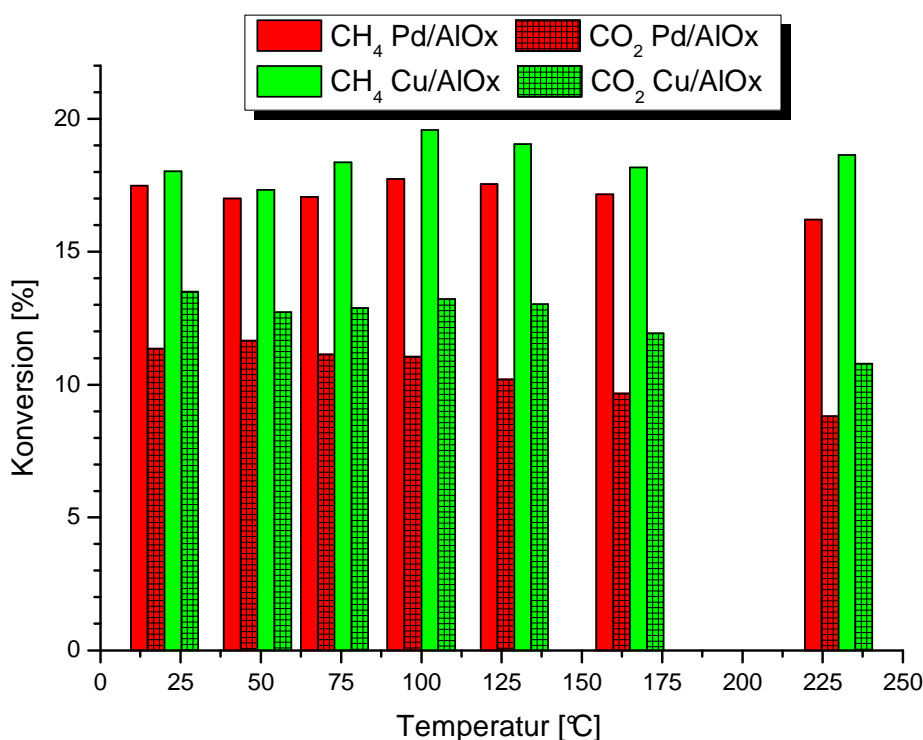


Abb. VI-13: Tendenz der Konversion der Edukte durch Erhöhung der Katalysatortemperatur.

Beide Katalysatoren haben nur geringen Einfluss auf die Konversion von CH₄ (unter 10%). Beim Einsatz der Pd/AlOx Wirbelschicht schwanken die ermittelten Methan Konversionen im

Temperaturbereich von 25°C bis 160°C von 17.0% bis 17.7%, was einer Abweichung von etwa 4% entspricht. Erst bei der Maximaltemperatur (MT) ist ein Rückgang der Konversion auf 16.2% zu beobachten. Es ist schwer vorhersagbar, ob dieser Effekt von den Katalysatoren herrührt oder durch eine Verringerung der Behandlungszeit des Eduktes zustande kommt. Die Erhöhung der Katalysatortemperatur durch das Heizsystem führt unweigerlich auch zu einer leichten Erhöhung der Gastemperatur im Reaktor. Das Gas expandiert und strömt somit schneller. In verschiedenen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass eine Verringerung der Behandlungszeit zu geringeren Konversionen führt^[16,20,24]. Dieser Befund wurde auch bei den hier geschilderten Experimenten beobachtet und kann in Kapitel VI.3 S.117 nachgelesen werden. Ähnliches kann bei der Cu/AlOx-Wirbelschicht beobachtet werden. Die CH₄ Konversion zeigt keinen eindeutigen Trend und liegt in einem Wertebereich von 17.3% bis 19.6%.

Bei den temperaturabhängigen Konversionen von Kohlendioxid ist hingegen ein eindeutiger Trend bei den zwei getesteten heterogenen Systemen zu erkennen. Durch den Einsatz der Pd/AlOx Wirbelschicht verringert sich der ermittelte Wert von 11.3% (RT) bis 8.8% (MT) um ca. 23%. Bei der Cu/AlOx-Wirbelschicht schwanken die Werte im Temperaturbereich von 25°C bis 125°C von 12.7% bis 13.5% (6%). Erst bei einem Temperaturbereich von über 150°C kann eine Verringerung der Konversion auf 11.9% bei 175°C bzw. 10.8% bei 250°C beobachtet werden.

Um eine endgültige Aussage über die Aktivität der Katalysatoren machen zu können, müssen schließlich die angefallenen Produkte ermittelt werden. Dieses soll hier anhand der Synthesegaszusammensetzung durchgeführt werden. Abb. VI-14 stellt die so gesammelten Daten grafisch dar. Auf der linken bzw. rechten y-Achse sind wieder die Anteile von H₂ bzw. CO und das H₂/CO-Verhältnis aufgetragen und auf der x-Achse die Temperatur. Der erste Wert spiegelt die erhaltenen Daten eines 25 Watt Plasmas ohne zugeschaltete Heizung wider:

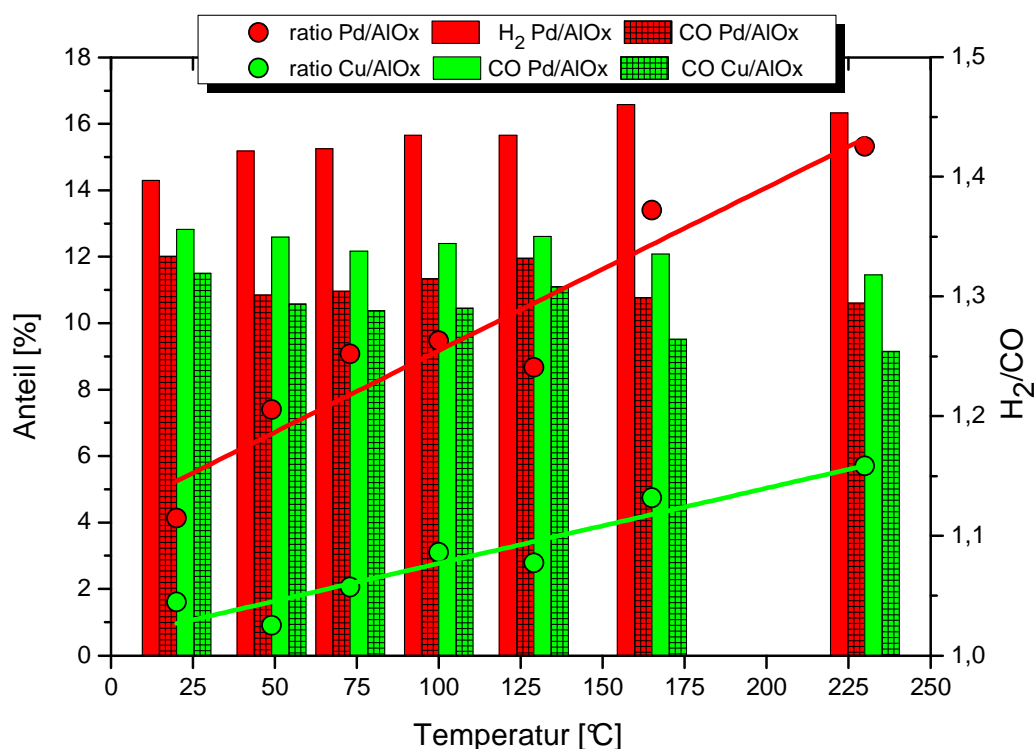


Abb. VI-14: Einfluss auf die Zusammensetzung des Synthesegases durch verschiedene Katalysatortemperaturen

Die Zusammensetzung des Synthesegases zeigt beim Einsatz der Pd/AIOx-Wirbelschicht eine Abhängigkeit von der Temperatur der Wirbelschicht. Das H₂/CO-Verhältnis erhöht sich von 1.11 nach 1.43 um etwa 22%. Dies geschieht sowohl durch eine Vergrößerung des H₂-Anteils um ca. 14% von 14.3% bei RT bis zu 16.6% bei MT, als auch durch eine Verringerung des gebildeten CO-Anteils um etwa 10% von 12.8% bis 11.6%. Die Zusammensetzung des Synthesegases beim Einsatz der Cu/AIOx Wirbelschicht wird nur geringfügig beeinflusst. Sie steigt von 1.04 bis 1.16 um etwa 10%.

Die oben diskutierte Chemisorption verschiedener Gasmoleküle ist stark von der Temperatur abhängig. Der Pd-Katalysator wurde schon im Rahmen der Arbeitsgruppe von K. Schmidt-Szałowski getestet^[27] und ist bereits bei geringen Temperaturen aktiv. Dies kann durch die hier durchgeführten Messungen bestätigt werden:

Durch den Vergleich von Cu/AIOx und Pd/AIOx kann gezeigt werden, dass bei der Pd-Wirbelschicht temperaturabhängige Effekte auftreten, wohingegen der aufgewärmte Cu-Katalysator kaum Einfluss auf die produzierten H₂- und CO-Anteile hat und somit die Synthesegaszusammensetzung kaum verändert wird.

VI.3. Atmosphärendruckplasma

Der Betrieb von Vakuumapparaturen ist sehr kostenintensiv, deshalb wurde der Aufbau so modifiziert, dass die Edukte bei Normaldruck durch das Plasma behandelt werden können. Im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren muss bei dem hier geschilderten keinerlei Energie zur Kompression der Gase bzw. zur Erhitzung des Reaktors aufgebracht werden (vgl. Haber-Bosch 300 bar u. 400°C).

Die in diesem Teil des Experimentes untersuchten Gasmischungen und Volumenströme sind in Tab V-1 im Kapitel V.1 S.84 zu finden.

Neben einer homogenen Betriebsweise wurde ein Festbett-Betrieb untersucht. Der Reaktor wurde so variiert, dass die Plasmazone direkt mit der Quarzglasfritte abschließt (siehe Abb. III-4 S.34). So kommen auch kurzlebige Intermediate mit dem Quarzglas in Berührung, wodurch zusätzliche katalytische Effekte erzielt werden können.

Neben der bereits ausführlich geschilderten Produktanalyse wurde zusätzlich durch OES eine qualitative Bestimmung von CH-Radikalen durchgeführt (Aufbau siehe III.1.f S.37). Die so ermittelten relativen Intensitäten der angeregten CH-Radikale wurden den gemessenen Anteilen von Ethin gegenübergestellt und verglichen (siehe VI.4.c S.138). Es kann gezeigt werden, dass es einen direkten Zusammenhang zwischen den ermittelten Ethinanteilen und dem gemessenen Emissionslicht gibt.

VI.3.a. Auswirkung der Modifikation

Die Erhöhung des Druckes im Plasmareaktor um Faktor 10 und die Reduzierung der Eduktanteile um den Faktor 2 hat nachfolgende Auswirkungen:

- Die Konzentration der Edukte steigt um den Faktor 5.
- Die mittlere freie Weglänge wird stark reduziert, dadurch sinkt die mittlere Energie der Elektronen drastisch.
- Alle Reaktionen, die über einen Stoßpartner M verlaufen, kommen stärker zur Geltung.
- Penning-Stöße kommen stärker zu Geltung.
- Durch die erhöhte Teilchenkonzentration kann sich leichter ein thermisches Gleichgewicht einstellen.

VI.3.b. Konversion

Analog zu VI.1 S.92 wurden die Konversionen der ersten 11 Gasmischungen aus Tab V-1 bestimmt (BHZ 50 ms 2.5% Edukt). Drei Beispiele für die ermittelten Methankonversionen sind in Abb. VI-15 dargestellt.

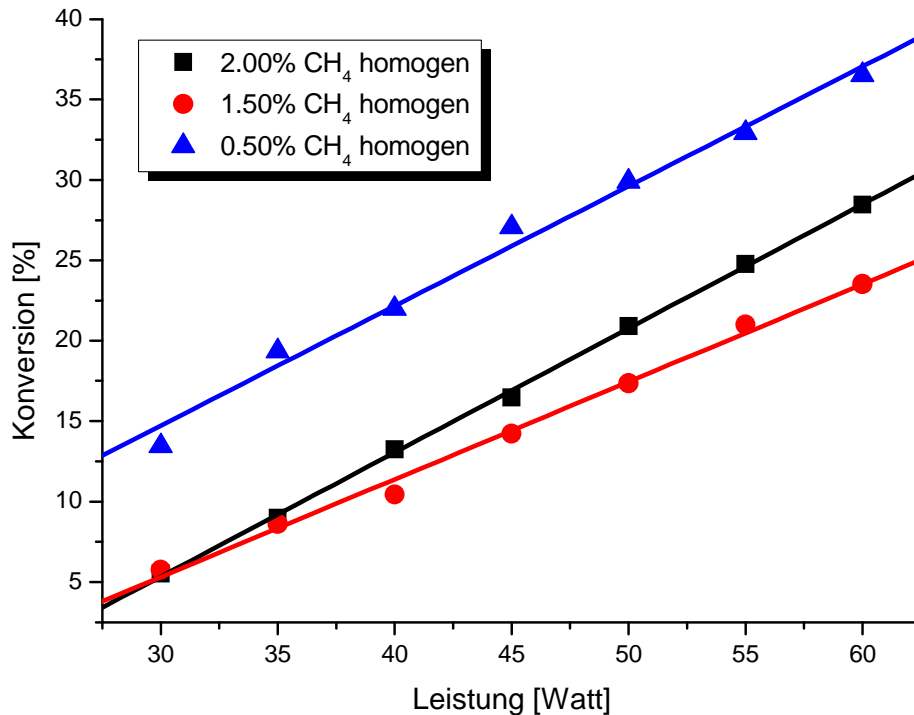


Abb. VI-15: Konversionen von Methan für unterschiedliche Gasmischungen in Abhängigkeit der Leistung (2.5% Eduktgas, BHZ 50ms)

Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Leistung und Methankonversion. Aus Abb. VI-15 ist ersichtlich, dass die höchste Methankonversion vorliegt, wenn der Methananteil der Gasmischung besonders gering ist (0.50%).

Dies deutet auf eine Methanabbaureaktion hin, die durch das CO₂, oder durch eines seiner Fragmente eingeleitet wird. Als wahrscheinlichster Mechanismus kann die Reaktion (6.09) angenommen werden. Wird der Methananteil der Gasmischung größer, so nimmt dessen Konversion ab. Die geringsten Methankonversionen finden sich bei den Gasmischungen mit ähnlichen Methan und Kohlendioxidanteilen. Das ermittelte Minimum liegt im Bereich der rot dargestellten Gerade. Bei höheren Methananteilen als 1.50% steigt der Wert der Methankonversion wieder an. Dies steht im Zusammenhang mit der Vermehrung der H-Radikale im Reaktorvolumen, wodurch der Methanabbau durch Reaktion (6.17) verstärkt wird.

Es konkurrieren also zwei Methanabbaureaktionen; (6.17) wird stärker bei hohen CH_4 -Anteilen einsetzen, während (6.09) eher durch hohe CO_2 -Anteile eingeleitet wird.

Dies steht scheinbar im Widerspruch zu der oben getroffenen Aussage, dass durch eine hohe O-Radikalkonzentration der Methanabbau gefördert wird.

Ähnliche Tendenzen konnten bei den Konversionen des Kohlendioxids ermittelt werden. In Abb. VI-16 sind die Konversionen des Kohlendioxids die zu den oben vorgestellten Gasmischungen gehören dargestellt.

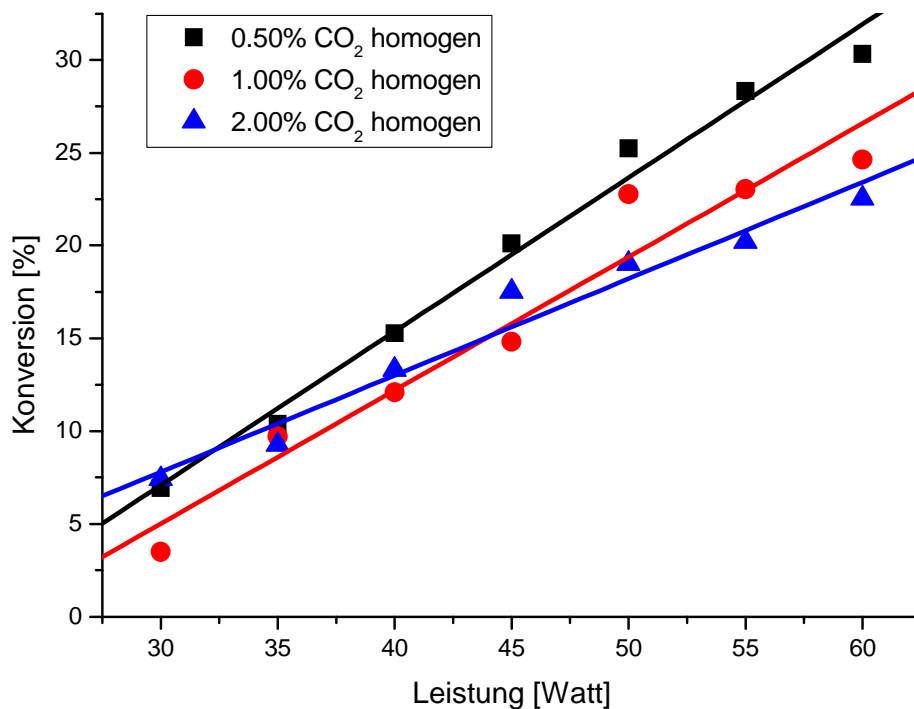


Abb. VI-16: Konversionen von Kohlendioxid für unterschiedliche Gasmischungen in Abhängigkeit der Leistung (2.5% Eduktgas, BHZ 50ms)

Die Vermutung liegt nahe, dass H-Radikale im Überschuss vorliegen müssen, damit sie wirksam in den Abbauprozess der Edukte eingreifen können.

VI.3.c. Wasserstoff

Die ermittelten Wasserstoffanteile des Produktstroms sind in Abb. VI-17 zusammengefasst. Der äußerst linke Balken jeder Leistungsstufe der Abbildung symbolisiert den H_2 -Anteil der Gasmischung mit dem höchsten Methananteil, während der äußerst rechte den der Gasmischung mit dem kleinsten Methananteil darstellt.

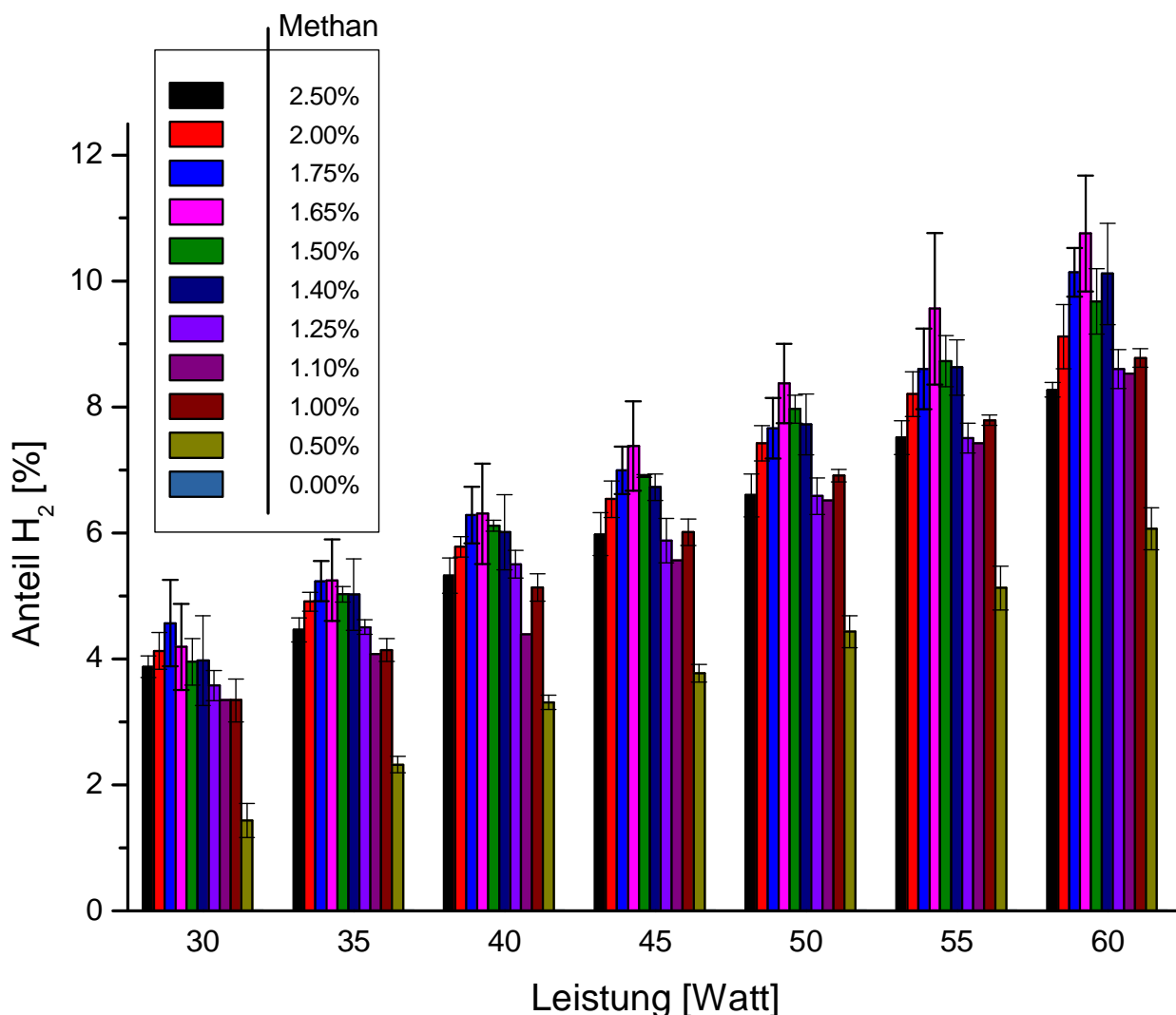


Abb. VI-17: Quantifizierte Wasserstoffanteile in Abhängigkeit von Leistung und Gasmischung. Der äußerst linke Balken symbolisiert die Gasmischung mit dem höchsten Methananteil.

Das Maximum der Wasserstoffausbeute liegt nicht bei der Gasmischung mit dem höchsten Methananteil sondern bei der Gasmischung 1.65% CH₄ und 0.85% CO₂. Dieses Resultat scheint auf den ersten Blick etwas verwunderlich zu sein. Es beruht auf der Tatsache, dass bei Gasentladungen mit sehr hohen Methananteilen auch hohe Methylradikal-Konzentrationen beobachtet werden. Hohe CH₃-Konzentrationen führen darüber hinaus zu hohen Anteilen von C2-Kohlenwasserstoffen (siehe VI.1.e und VI.1.f S.102-104). Zusätzlich kann die Zunahme von höheren Kohlenwasserstoffen wie Propan beobachtet werden. Abb. VI-18 zeigt ein typisches QMS-Spektrum, wie es bei höheren Leistungen und Methananteilen beobachtet werden kann.

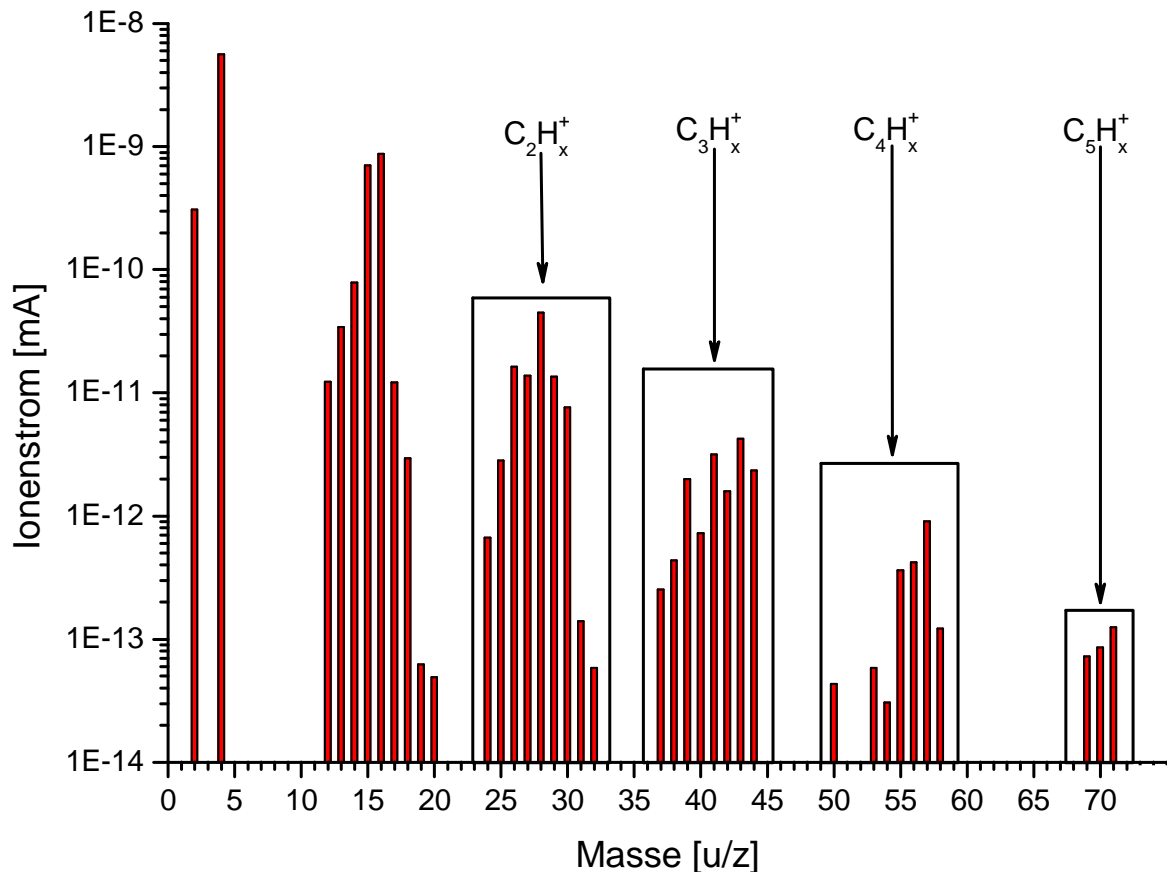


Abb. VI-18: QMS-Spektrum einer plasmabehandelten Gasmischung bestehend aus 5% Methan und 95% Helium. Die Leistung beträgt 60 Watt und die BHZ 50 ms.

Es sind deutlich Signale zu erkennen, die auf die Anwesenheit von C3-C5 Kohlenwasserstoffen im Produktstrom hindeuten. Diese Signale wachsen durch Vergrößerung der Leistung an. Es ist nicht möglich anhand dieser Signale eine Quantifizierung dieser KWs durchzuführen, da die QMS-Signale zu unspezifisch sind.

Werden im Produktstrom höhere Anteile verschiedener KWs produziert, so wird molekularer Wasserstoff durch diese Produkte abgefangen. Die Produktion von höheren KWs wird bei hohen Methananteilen so stark aktiviert, dass sogar die C2 KWs in ihrer Produktion gehemmt werden (siehe VI.3.f S.125).

Erst wenn durch die Reduzierung des Methananteils bzw. Erhöhung des CO₂-Anteils ein weiterer Reaktionspartner für CH₃ bzw. H-Radikale zur Verfügung steht, beginnt die Ausbeute von H₂ zu steigen. Diese erreicht schließlich ein Maximum und sinkt dann wieder ab.

VI.3.d. Kohlenmonoxid

In Abb. VI-19 sind die im Produktstrom ermittelten CO-Anteile graphisch dargestellt und zusammengefasst. Analog zu VI.3.c S.119 stellt der äußerst linke Balken jeder Leistungsstufe die CO-Anteile der Gasmischung mit dem höchsten Methananteil dar. Der äußerst rechte stellt die Anteile der Gasmischung mit dem kleinsten Methananteil dar.

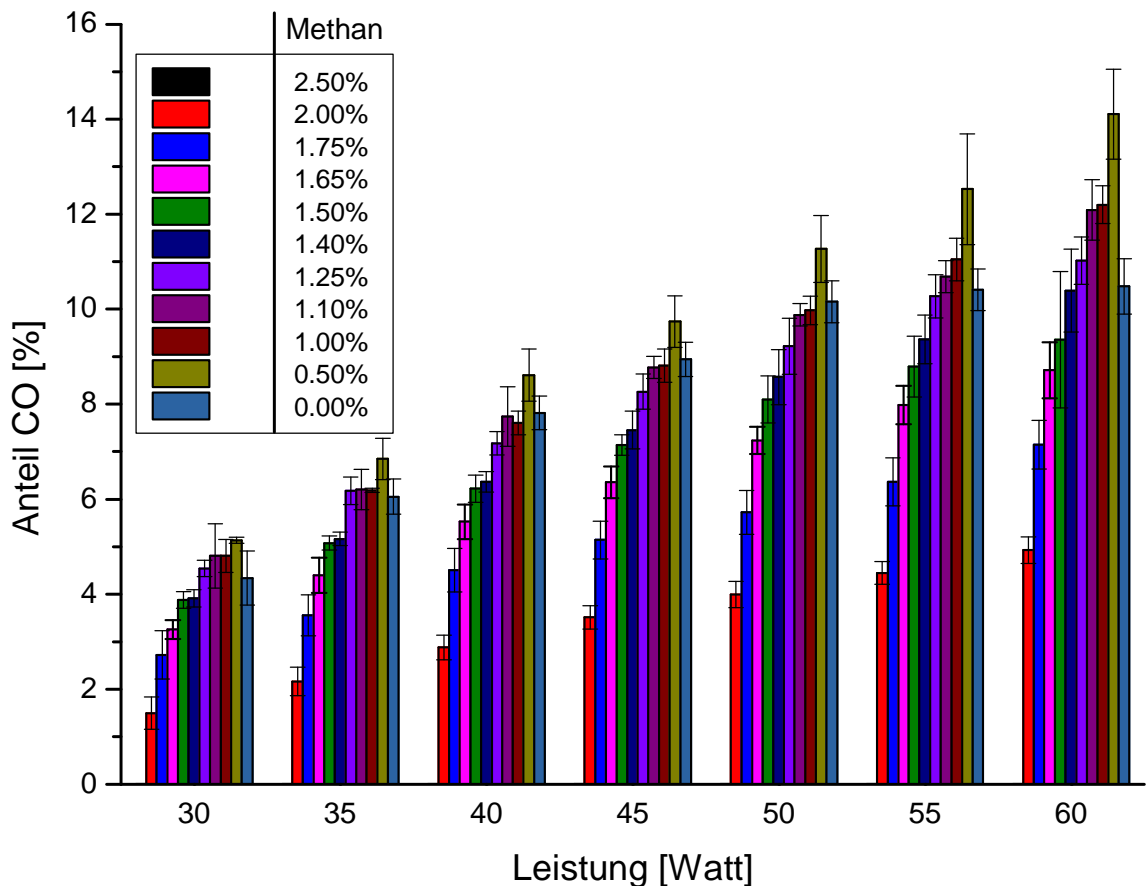


Abb. VI-19: Kohlenmonoxidanteile in Abhängigkeit von der Leistung und Gasmischung. Der äußerst linke Balken symbolisiert die Gasmischung mit dem höchsten Methananteil.

Aus der oben dargestellten Abbildung geht eindeutig hervor, dass H-Radikale an der Bildung des CO's über Reaktion (6.10) beteiligt sein müssen. Sobald kein Methan mehr in der Gasmischung vorhanden ist, bricht der gefundene Anteil von CO ein. Das Maximum liegt bei der Gasmischung mit relativ geringen Methananteilen (0.50%) und hohen Kohlendioxidanteilen (2.00%).

VI.3.e. Synthesegas

Abb. VI-20 fasst die ermittelten Zusammensetzungen des Synthesegases zusammen, in Abhängigkeit von der Gasmischung und der Leistung bei einer BHZ von 50 ms. Um Synthesegas zu erhalten müssen sowohl H_2 als auch CO anwesend sein. Da bei Abwesenheit von CO_2 keine CO beobachtet werden kann und bei Abwesenheit von CH_4 kein H_2 gebildet wird, sind diese beiden Gasmischungen in Abb. VI-20 nicht dargestellt.

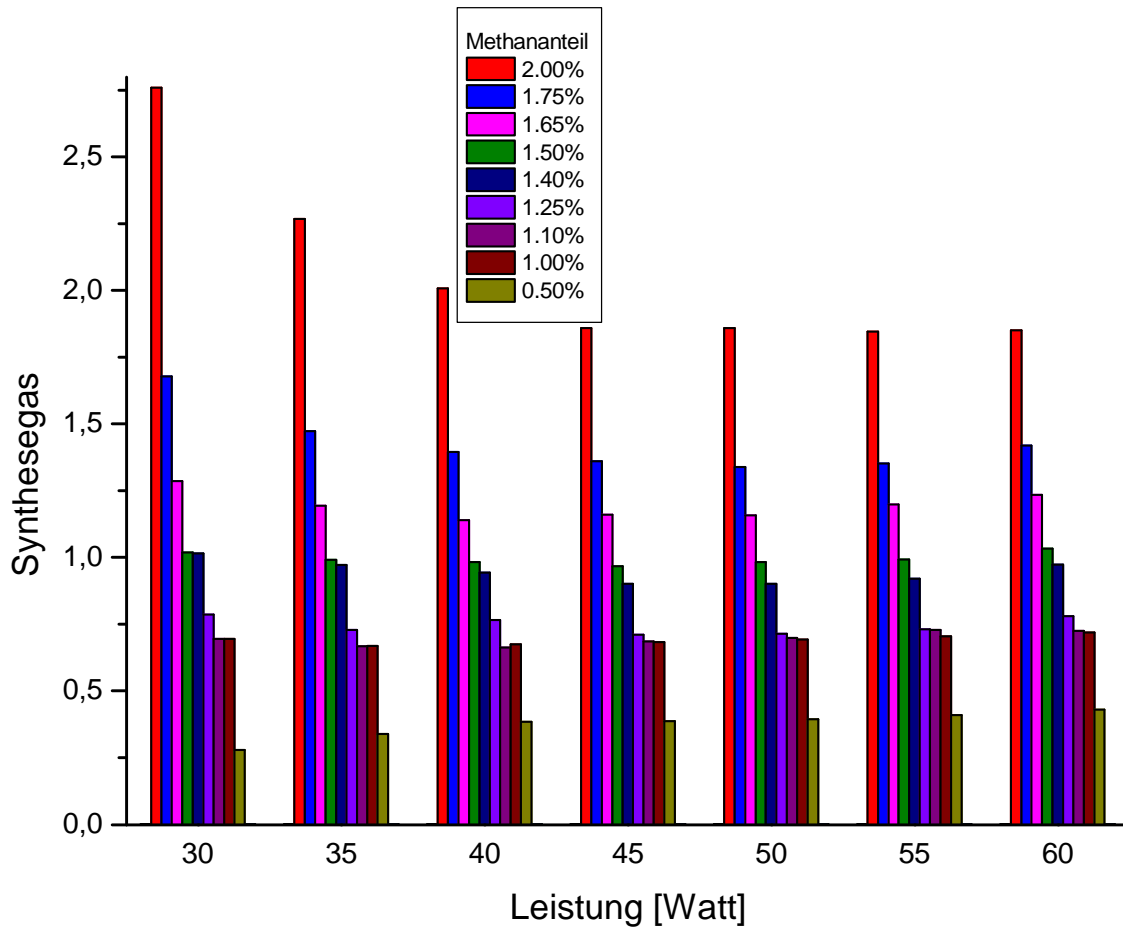


Abb. VI-20: Zusammensetzung des Synthesegases in Abhängigkeit des Methananteils der eingesetzten Edukte und der Leistung.

Die höchsten Werte werden bei der Gasmischung 2.00% Methan und 0.50% Kohlendioxid erzielt. Das Maximum des H_2/CO -Verhältnisses liegt bei etwa 2.75 bei 30 Watt und sinkt auf etwa 1.85 bei 60 Watt. Das H_2/CO -Verhältnis sinkt durch die Beimischung von CO_2 immer weiter ab und erreicht bei 0.50% Methan und 2.00% CO_2 schließlich ein Minimum von etwa 0.42. Die Zusammensetzung des Synthesegases scheint weitgehend leistungsunabhängig zu sein (außer bei den beiden Gasmischungen mit den höchsten Methananteilen). In Abb. VI-21Abb. VI-21.a-b wurden die Anteile (linke y-Achse) von H_2 und CO und deren

Auswertung und Ergebnisse

Verhältnis (rechte y-Achse) der Gasmischung 1.65% CH₄ und 0.85% CO₂ (rechts) bzw. 1.50% CH₄ und 1.00% CO₂ gegen die Leistung aufgetragen, um diesen Befund zu verdeutlichen.

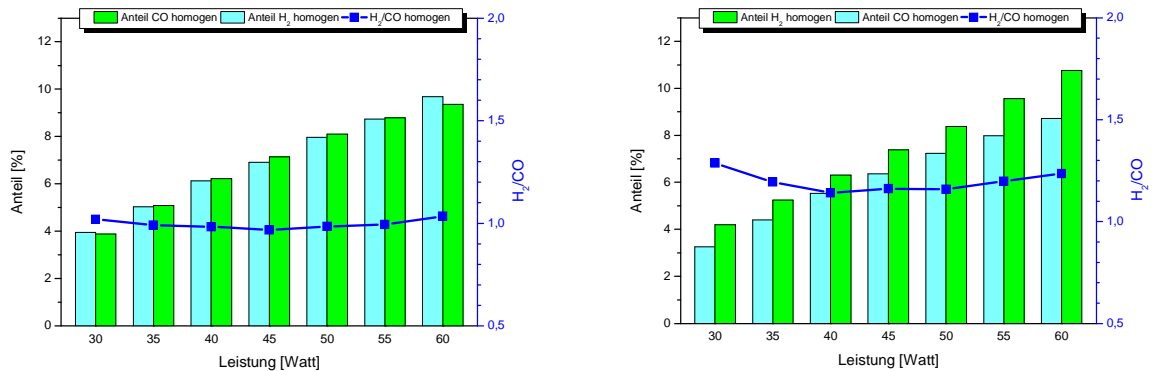


Abb. VI-21: Quantifizierte Anteile von H₂ und CO in Abhängigkeit von der Leistung.

Auch wenn die im Produktstrom gefundenen Anteile von H₂ und CO durch Erhöhung der Leistung steigen, bleibt deren Verhältnis relativ konstant (links bei 1.05 und rechts bei 1.25). Zum Vergleich wurden in Abb. VI-22 die Daten bei konstanter Leistung miteinander verglichen. Dafür wurden die Synthesegaszusammensetzungen aller untersuchten Gasmischungen gegen den eingesetzten Methananteil aufgetragen. Dabei wurde auf der linken y-Achse wiederum der Anteil von H₂ und CO aufgetragen und auf der rechten y-Achse ihr Verhältnis zueinander.

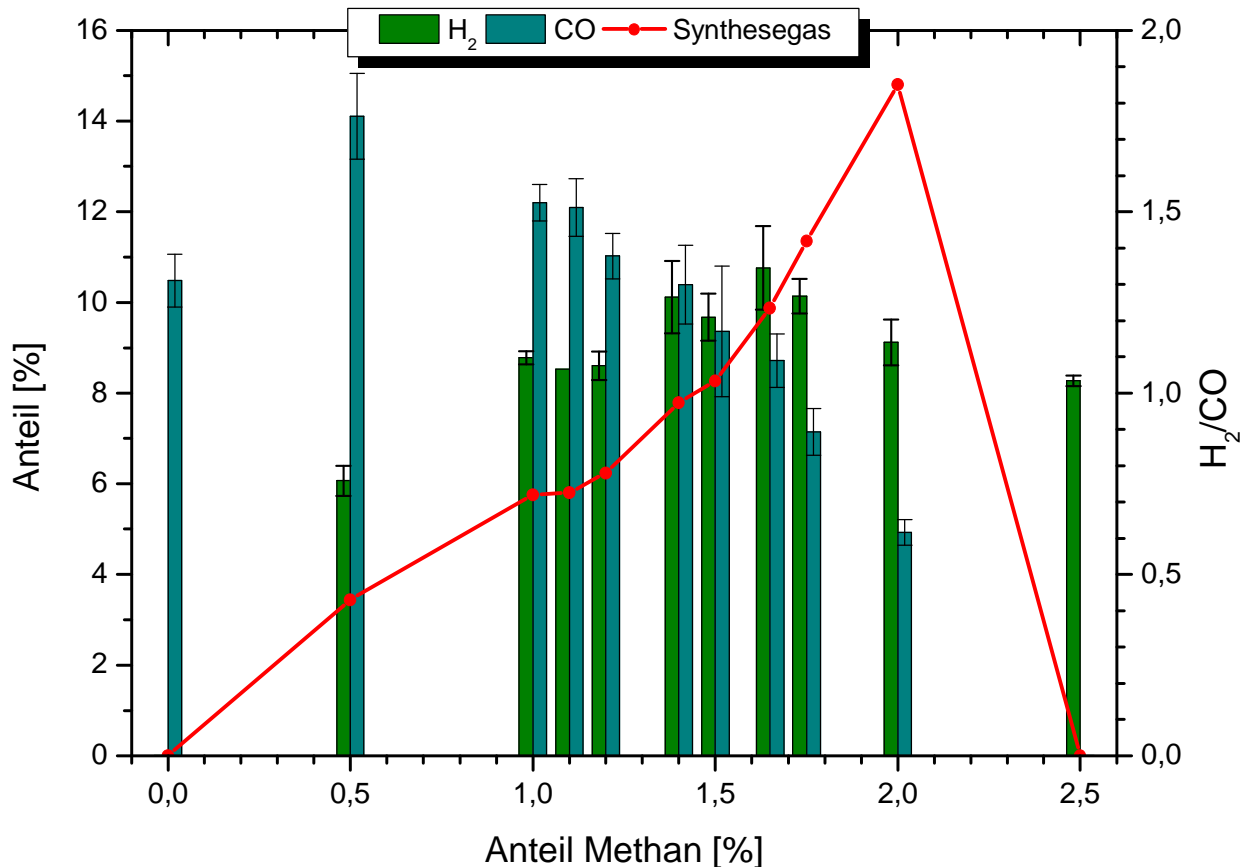


Abb. VI-22: Anteile von H₂ und CO in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Edukts. Der Gesamteduktanteil ist jeweils 2.50% (BHZ 50 ms, 60 Watt).

Aus den Abb. VI-21 und Abb. VI-22

Abb. VI-22 ist deutlich zu erkennen, dass die Zusammensetzung des Synthesegases hauptsächlich vom eingesetzten Gasmisch abhängig ist und nur wenig von der Leistung.

VI.3.f. Ethan

Ethan ist auch bei diesen Experimenten als Hauptnebenprodukt angefallen. Die ermittelten Anteile sind durch Abb. VI-23 zusammengefasst. Bei den Gasmischungen mit einem Methananteil von <1.25% wurden nur sehr kleine Ethananteile quantifiziert und deshalb in Abb. VI-23 nicht dargestellt.

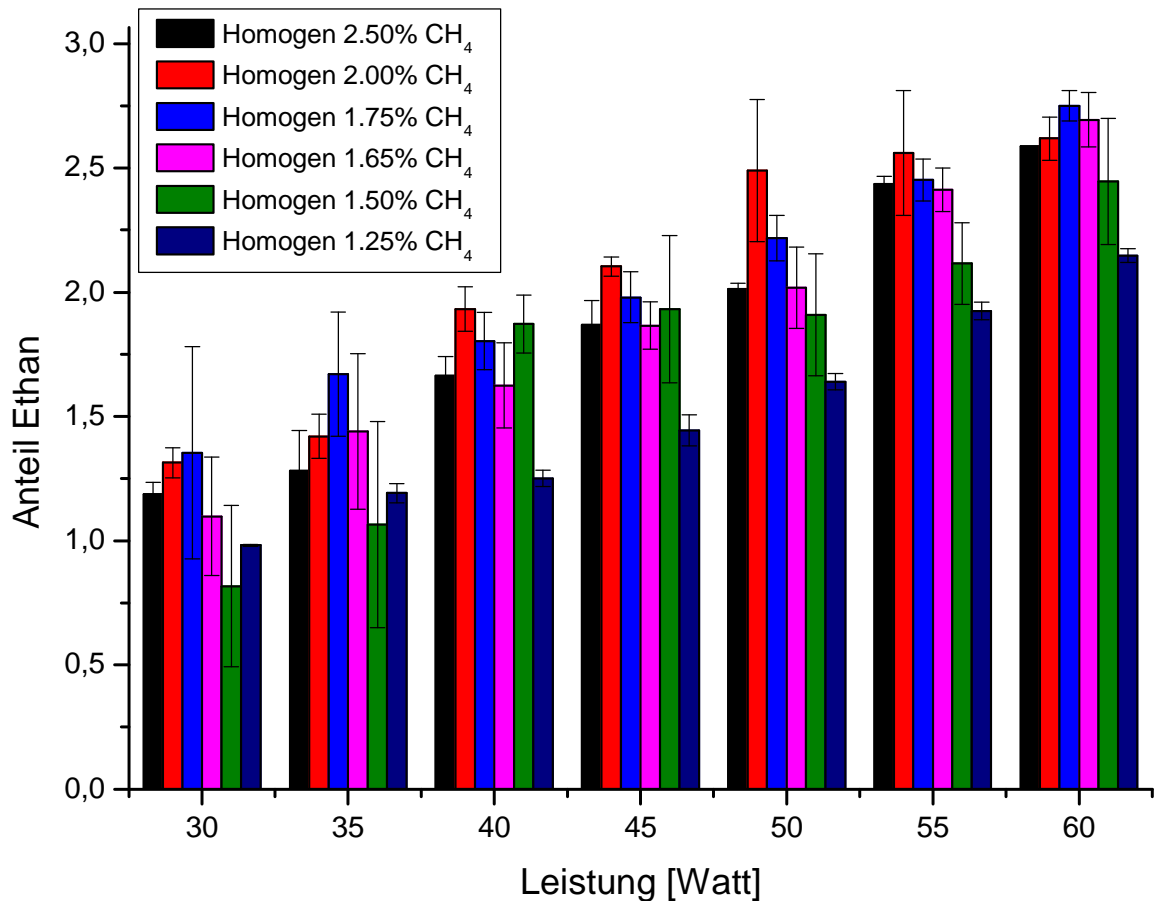


Abb. VI-23: Ermittelte Ethananteile bei einer BHZ von 50 ms in Abhängigkeit von der Gasmischung und der Leistung

Auch bei Ethan ist die maximale Ausbeute nicht bei der höchsten Methankonzentration zu finden, sondern im Bereich 1.75-2.00%. Dies ist ebenfalls auf den größten Anteil der höheren KWs zurückzuführen, die gerade bei hohen Methananteilen gebildet werden (siehe QMS-Spektrum Abb. VI-18 und Erklärung).

VI.3.g. Behandlungszeit

Eine weitere Modifikation des Experimentes ist die Veränderung der Behandlungszeit. Der gesamte Volumenstrom wird verringert, während die einzelnen Gaszusammensetzungen konstant gehalten werden (siehe Durchführung V.1 S.84). Dafür wird eine Gasmischung 1.65% CH₄ 0.85% CO₂ verwendet (Tab V-1 unten). Die ermittelten Produktverteilungen können nur schwer mit den Datensätzen der BHZ 50 ms verglichen werden. Während einer Messung der 50 ms Produktströme wurde der eingesetzte Reaktor durch einen Lichtbogen zerstört und durch einen neuen ersetzt. Dieser ist prinzipiell baugleich, jedoch ist eine exakte

Auswertung und Ergebnisse

Reproduktion des Reaktor nicht möglich gewesen. Die Produktstromzusammensetzung der Behandlungszeit von 50 ms weicht daher etwas vom beobachteten Trend ab.

Daher sollen in diesem Abschnitt lediglich die Behandlungszeiten >50ms analysiert werden.

In den nachfolgenden Abb. VI-24.a-d sind die ermittelten Anteile von H_2 , CO und deren Verhältnisse dargestellt. Der Graph a (oben links) stellt die längste BHZ von 250 ms dar, während der Graph d (rechts unten) eine VWZ von 63 ms wiedergibt.

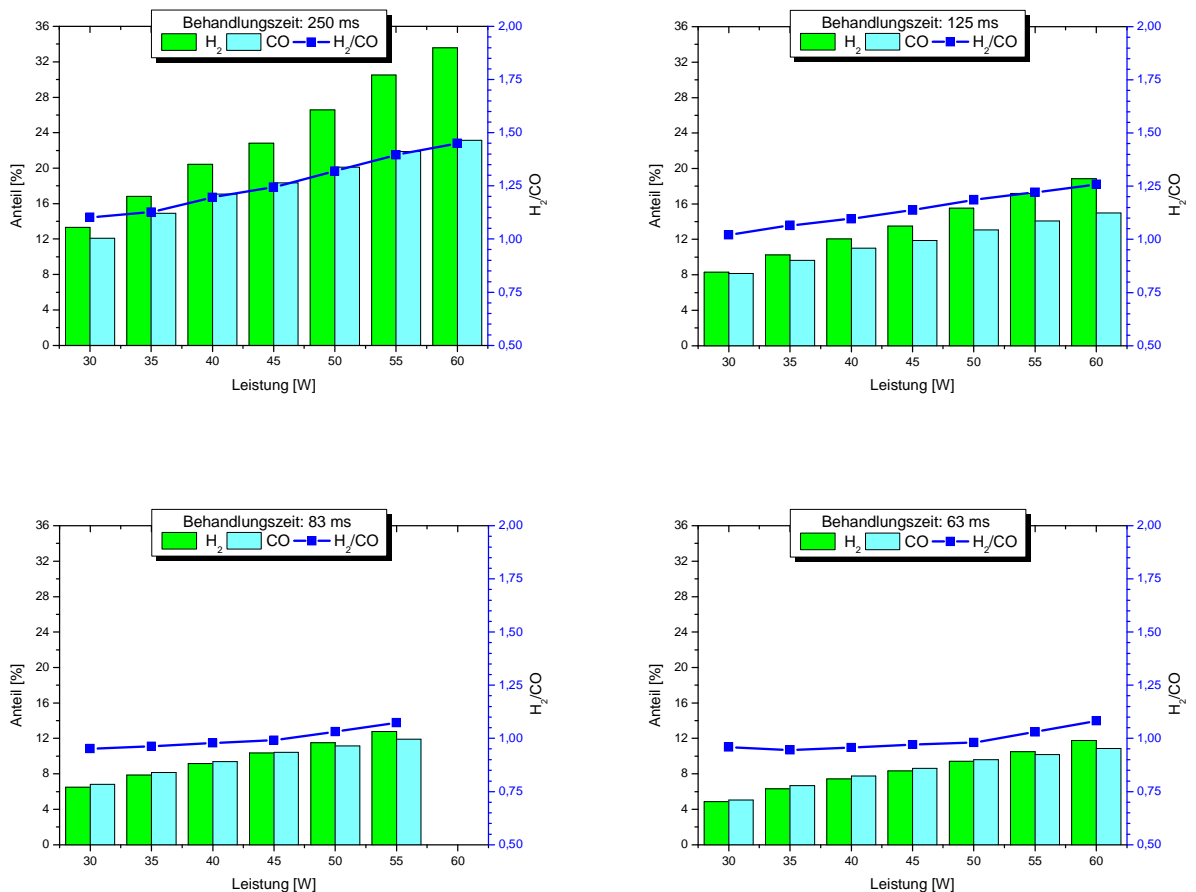


Abb. VI-24.a-d: Zusammensetzung des Synthesegases in Abhängigkeit von der Leistung. Die Behandlungszeit nimmt von links oben (250 ms) nach rechts unten ab (63 ms).

Erwartungsgemäß werden durch Erhöhung der BHZ höhere Produktausbeuten erzielt. Die Ausbeute ist jedoch nicht streng linear von der Zeit abhängig; bei 250 ms wurde eine um eine etwa 1.8-fache höhere maximale Wasserstoffausbeute (33.6%) als bei 125 ms erzielt (18.8%). Anders als bei einer BHZ von 50 ms sind die Synthesegaszusammensetzungen von der Leistung abhängig. Je länger die BHZ wird, desto stärker wird die Wasserstoffproduktion aktiviert. Dies ist ganz besonders bei einer BHZ von 250 ms zu erkennen (Abb. VI-24.a). Da es sich hierbei um eine entscheidende Erkenntnis handelt, werden in Abb. VI-25 alle oben

Auswertung und Ergebnisse

dargestellten Synthesegaszusammensetzungen zusammen dargestellt. Die einzelnen Datenpaare wurden linear approximiert, um das Resultat zu verdeutlichen.

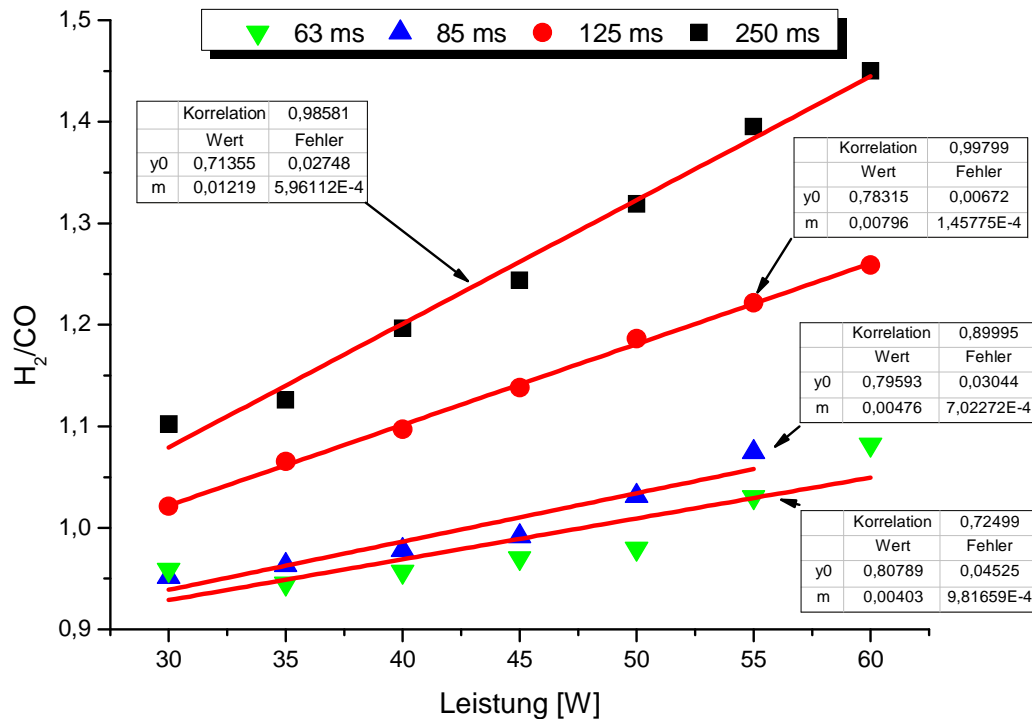


Abb. VI-25: Zusammenfassung der Zusammensetzung des Synthesegases in Abhängigkeit der BHZ und der Leistung.

Die Fitparameter der linearen Approximation der H_2/CO -Verhältnisse sind in Tab VI-8 zusammengefasst.

Tab VI-8: Steigungen und Achsenabschnitte die durch lineare Anpassung der Datenpaare aus Abb. VI-25 erhalten wurden.

Behandlungszeit	63 ms	85 ms	125 ms	250 ms
Achsenabschnitt	0.81	0.80	0.78	0.71
Steigung	0.4E-2	0.5E-3	0.8E-2	1.2E-2

Der Achsenabschnitt ist bei allen Behandlungszeiten (BHZ) ähnlich. Zwischen 63, 85 und 125 ms sind kaum Unterschiede zu erkennen. Der Wert bei BHZ 250 ms fällt um ca. 10% geringer aus. Aus den signifikant unterschiedlichen Steigungen lässt sich schließen, dass durch längere Behandlungszeiten eine Beeinflussung des H_2/CO -Verhältnisses über die Leistung durchaus möglich ist. Das bestätigt die Annahme, dass sich erst wenn der Reaktion

genügend H-Radikale zur Verfügung stehen, molekularer Wasserstoff bilden kann (Gl. (6.17 - (6.21)).

Durch das Auftragen der H₂- und CO-Anteile des Produktstromes gegen die Behandlungszeit (Abb. VI-26) bei konstanter Leistung (40 und 55 Watt) kann gezeigt werden, dass die Wasserstoffausbeute stärker von der Vergrößerung der BHZ profitiert als die CO-Ausbeute.

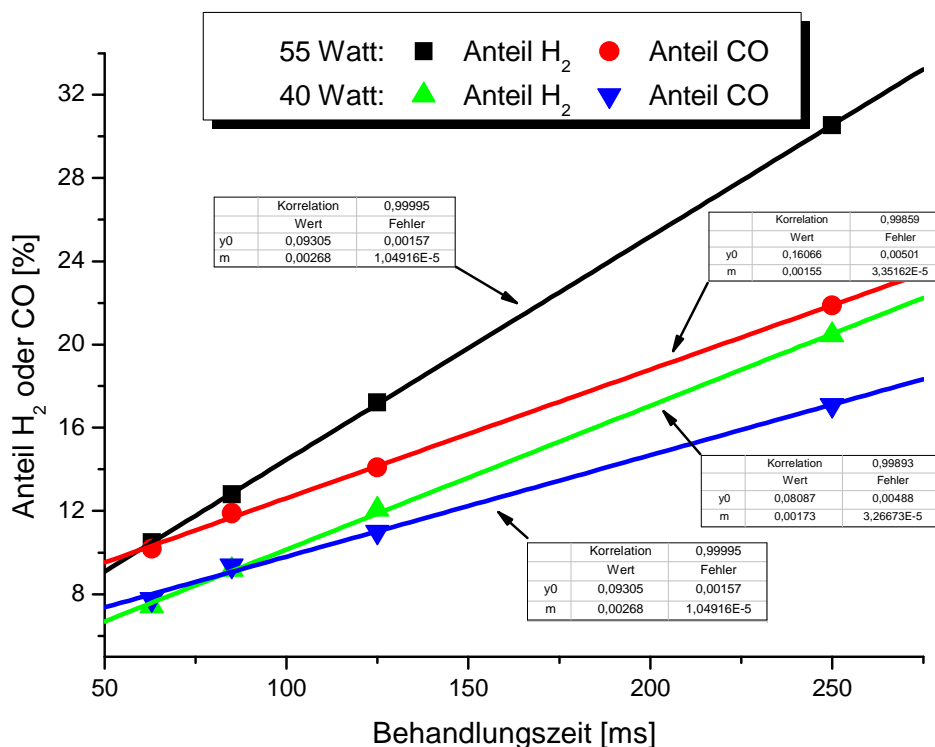


Abb. VI-26: Ermittelte Anteile von H₂ und CO in Abhängigkeit von der BHZ bei zwei verschiedenen Leistungen

Es besteht ein exakt linearer Zusammenhang zwischen BHZ und den ermittelten Produktanteilen. Insgesamt kann gezeigt werden, dass die gesammelten Daten des Atmosphärendruckplasmas bei kurzen BHZ gut mit den Daten korrelieren, die im Niederdruckbereich bei kleinen Leistungen gesammelt wurden (VI.1 S.92). Die höheren Leistungen im Niederdruckbereich ähneln denen der langen BHZ. Dort wurden bei geringen Leistungen (20-30 Watt) höhere CO-Anteile gefunden als H₂-Anteile. Dies führt zu Synthesegaszusammensetzungen von kleiner als 1. Abb. VI-27 verdeutlicht diesen Befund und stellt die Synthesegaszusammensetzung in Abhängigkeit von der BHZ bei zwei verschiedenen Leistungen (40 und 55 Watt) dar.

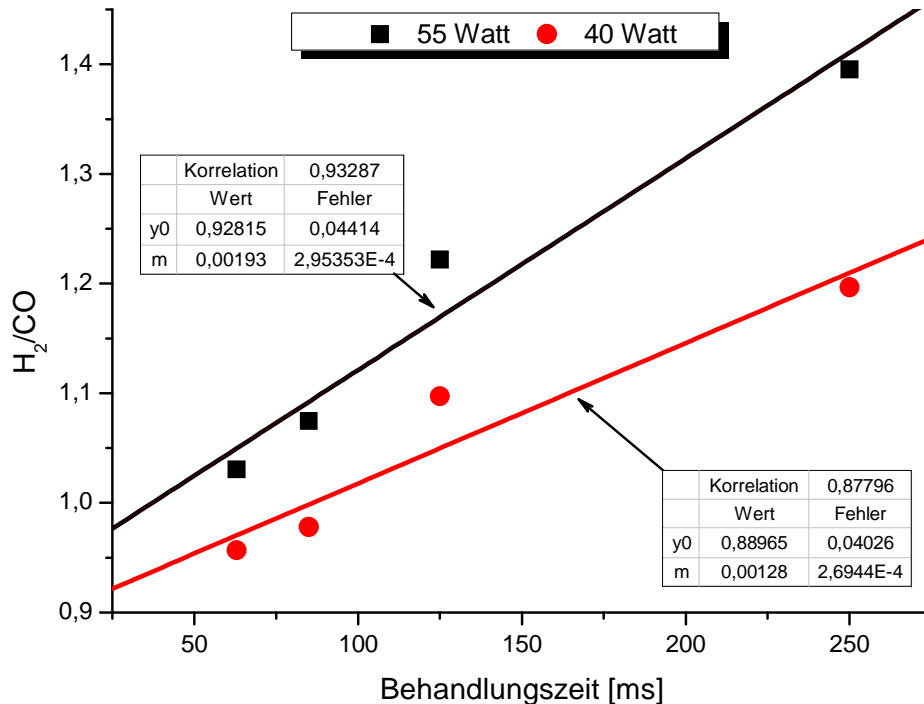


Abb. VI-27: Zusammensetzung des Synthesegases in Abhängigkeit der BHZ beruhend auf den Datensätzen, die in Abb. VI-26 verwendet wurden.

Die Ursache dafür kann auf die direkte Produktion von CO zurückgeführt werden (Gl. 3.15) und dessen hohe E_{Dis} . CO bildet sich auch schon bei den kleinsten Leistungen in verhältnismäßig großen Anteilen. Im Gegensatz zu H_2 , das erst bei höheren Leistungen in größeren Mengen gebildet wird. Diese Feststellung konnte auch schon bei den Experimenten im Niederdruckbereich gemacht werden (VI.1.b S.94). Die H_2 Produktion wird dort erst bei höheren Leistungen angekurbelt. Sind ausreichend H-Radikale vorhanden, stehen der H_2 -Produktion neue Reaktionskanäle offen (Gl. (6.17)-(6.21)).

VI.3.h. Festbettreaktor

Um eine weitere heterogene Betriebsweise zu testen, wurde der vorgestellte Reaktor nach V.1 S.84 leicht abgewandelt. Da die Plasmazone direkt an der Quarzglasfritte mündet, treffen die entstehenden Radikale direkt auf deren Oberfläche. Dadurch können die Radikale direkt mit den SiO_2 -Gruppen neue Intermediate bilden. Dies kann zu neuen Produktverteilungen führen. In Abb. VI-28 wurden zwei Produktströme einer Gasmischung, bestehend aus 1.65% CH_4 und 0.85% CO_2 , bei einer Behandlungszeit von 50 ms ($1000 \text{ cm}^3/\text{min}$) miteinander

verglichen. Die Produktanteile werden durch die linke y-Achse dargestellt und die Synthesegaszusammensetzung durch die rechte. Die Farbtöne dunkelgrün und dunkelcyan sind die identischen Produktströme aus den oben geschilderten Messungen, während die jeweiligen hellen Töne die Produktströme darstellen, die den Quarzglasfestbettreaktor verlassen haben.

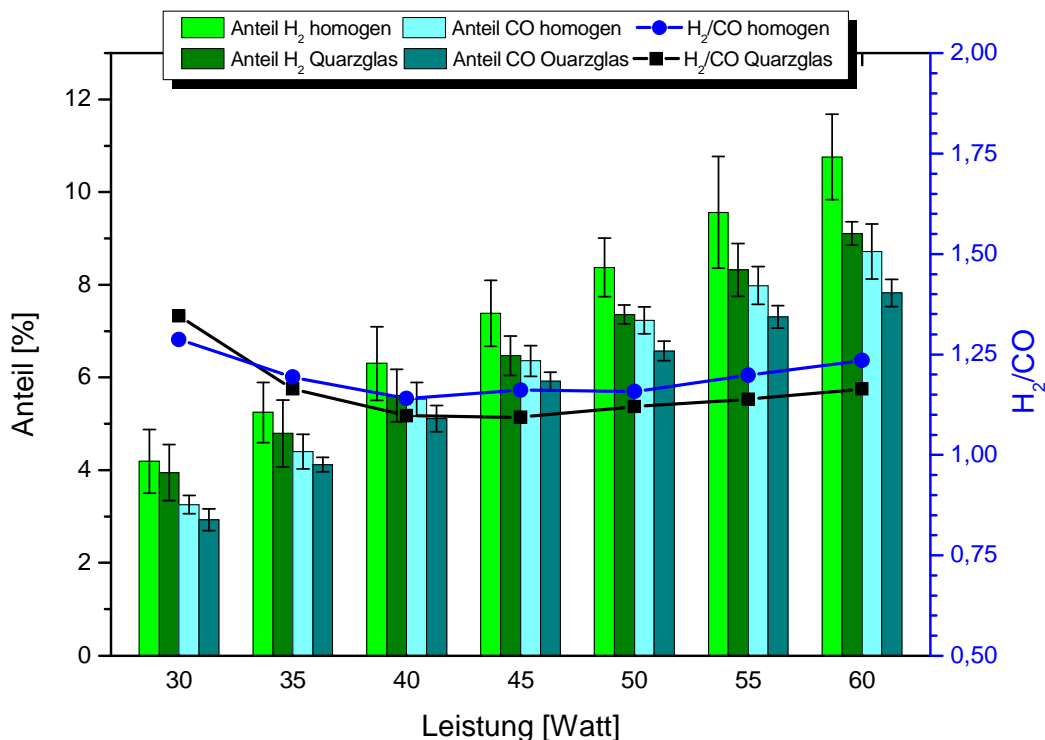


Abb. VI-28: Gebildete Anteile von H₂ und CO in Abhängigkeit von Leistung homogen und mit Quarzglasfritte bei zwei verschiedenen Leistungen

Die gebildeten Anteile von H₂ und CO werden durch Anwesenheit der katalytischen Schicht gleichmäßig herabgesetzt, so dass die Zusammensetzung des Synthesegases relativ konstant bleibt. Die Konversionen der Edukte bleiben relativ konstant. Daher muss durch Einsatz des katalytischen Festbettes ein anderes C- und H-haltiges Produkt bevorzugt werden. Abb. VI-29 zeigt die Produktverteilung des Ethans bei verschiedenen Gasmischungen im homogenen und heterogenen Betrieb.

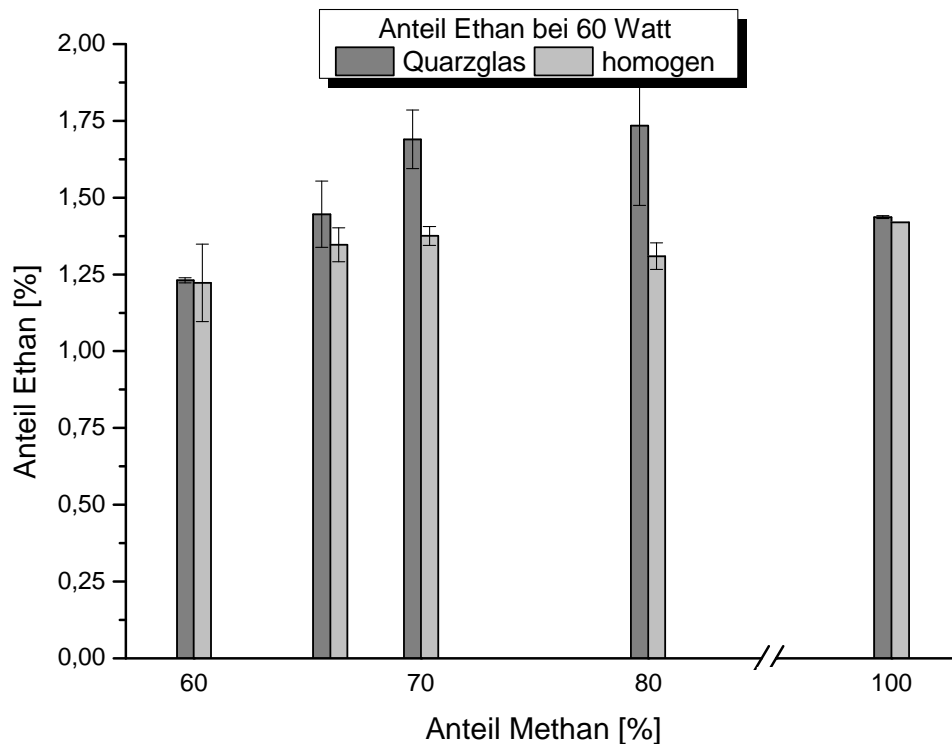


Abb. VI-29: Ethan-Anteile bei 60 Watt in Abhängigkeit von der eingesetzten Eduktgas Mischung. Es wird die homogene und heterogene Betriebsweise miteinander verglichen.

Bei allen Gasmischungen ist eine erhöhte Produktion von Ethan nachweisbar; bei den Gasmischungen mit einem Methananteil von 2.00% wurde der Ethananteil des Produktstromes von etwa 1.25% auf 1.75% erhöht (ca. 30%). Dies bestätigt die in VI.3.h S.130 getroffene Aussage, dass die Reduktion der H_2 - und CO-Anteile bei gleichbleibenden Konversionen durch den Festbettbetrieb die Bevorzugung eines anderen C- und H-haltigen Produktes voraussetzt. Abb. VI-30 zeigt, dass wieder direkte lineare Zusammenhänge zwischen der Leistung und den produzierten Anteilen vorliegen.

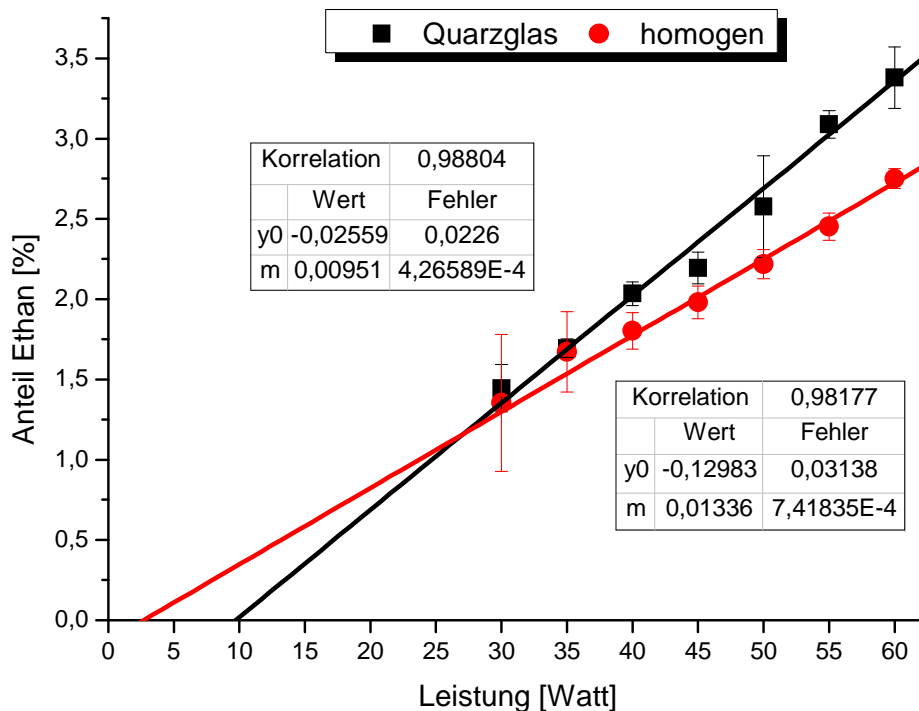


Abb. VI-30: Tendenz der Ethanbildung in Abhängigkeit von der Leistung. Die roten Datenpunkte stellen die homogene Betriebsweise dar, während die schwarzen die heterogene symbolisieren.

Die Steigung des Ethananteils beim Einsatz des Festbettreaktors liegt bei ca. 30% (siehe oben). Da Synthesegas das entscheidende Produkt der hier geschilderten Experimente ist, wurde auf eine Vertiefung der Thematik verzichtet.

VI.4. Optische-Emissionsspektroskopie

Die OE-Spektroskopie ist ein weit verbreitetes Verfahren, um Analysen an Plasmen durchzuführen. Es sammelt Informationen über die Intensität des vom Plasma abgestrahlten Lichtes. Die Methode ist allerdings rein qualitativ; es können also keine Konzentrationen von den aktiven Spezies bestimmt werden. Es ist gut geeignet um Tendenzen von Intermediaten zu bestimmen und soll deswegen als unterstützendes Verfahren eingesetzt werden. Der Aufbau wurde nach Kapitel III.1.f S.37 variiert. Alle hier geschilderten Experimente wurden bei Atmosphärendruck durchgeführt.

VI.4.a. Helium-Plasma

Zu Beginn wurde das Emissionslicht einer Helium-Gasentladung untersucht. Dafür wurde ein Strom aus reinem Helium in den Reaktor geleitet. Das Spektrum des Emissionslichtes einer 30 Watt Entladung wurde in Abb. VI-31 dargestellt. Die roten Linien im Spektrum stellen die Literaturdaten dar^[47].

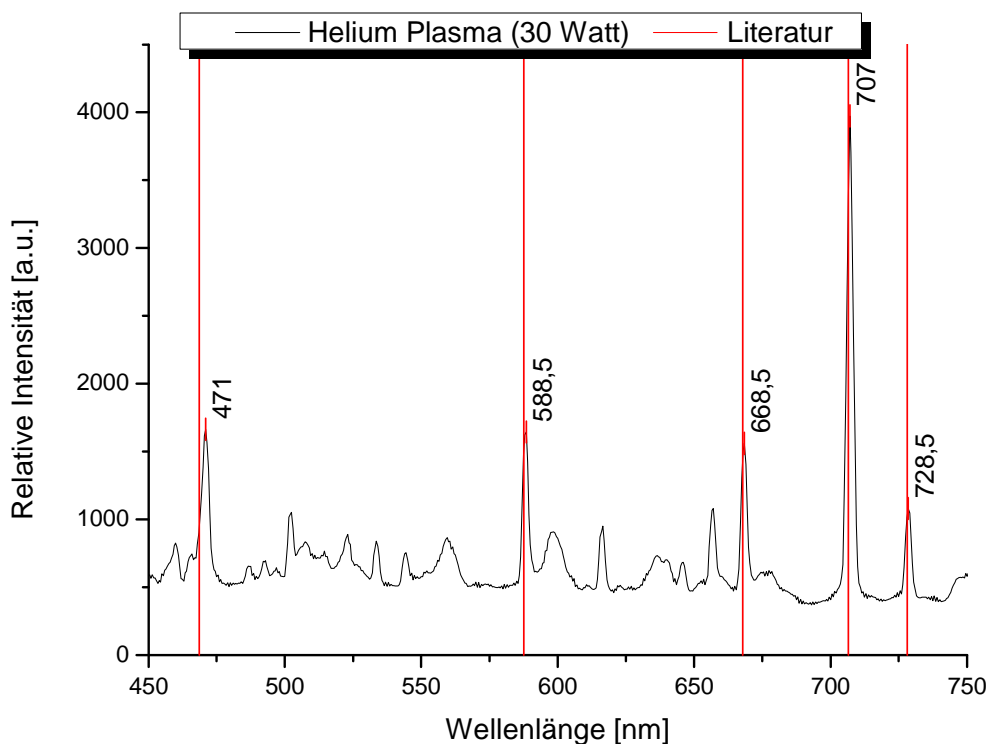


Abb. VI-31: OES eines Heliumplasmas bei 30 Watt (schwarz). Die roten Linien stellen die Helium Emissionslinien aus der NIST-Datenbank dar.

Die oben zugeordneten Signale und Literaturwerte sind in Tab VI-9 zusammengefasst.

Tab VI-9: Signale und dazugehörige Spektralübergänge von He-Plasma bei 30 W

He-Signale (lit.) ^[47/49] [nm]	He-Signale (Experiment) [nm]	Übergang
471,3	471,0	$^3P_2 - ^3S_1$
587,6	588,5	$^3P_1 - ^3D_2$
667,8	668,5	$^1P_1 - ^1D_2$
706,5	707,0	$^3P_2 - ^3S_1$
728,1	728,5	$^1P_1 - ^1S_0$

Die dargestellten Übergänge, die infolge der Spin-Bahnkopplung entstehen, werden durch das nachfolgende Grotrian-Diagramm dargestellt (Abb. VI-32):

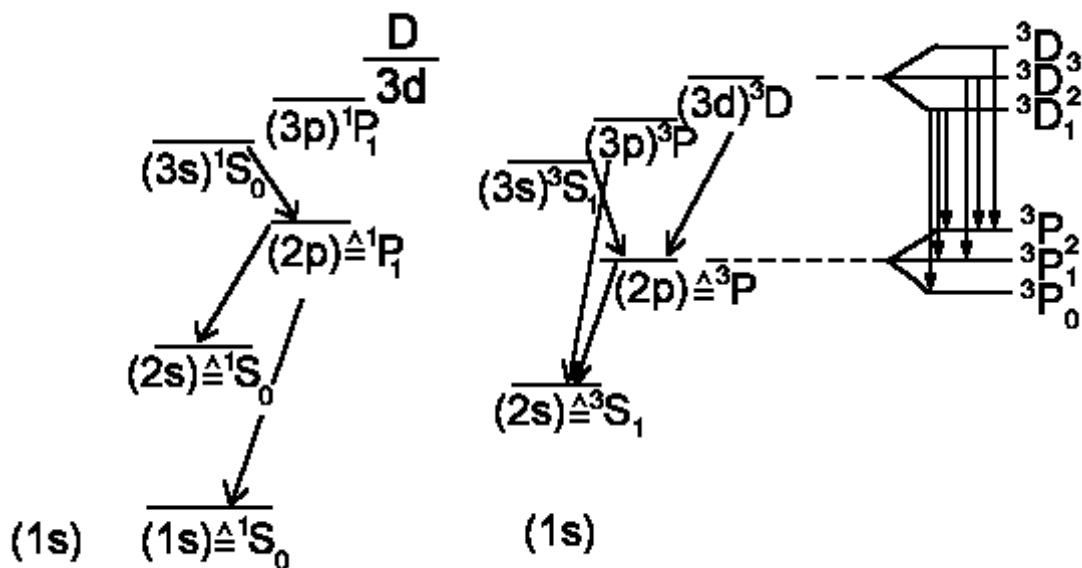


Abb. VI-32: Ausschnitt aus dem Grotrian-Diagramm für atomares Helium.

Insgesamt spiegeln die ermittelten Positionen der He-Signale die Literaturdaten sehr gut wider.

VI.4.b. CH_4/CO_2 Plasma (Biogas)

Das Emissionslicht der unter Tab V-1 aufgeführten Gasmischungen wurde durch das OES aufgenommen und anschließend ausgewertet. In Abb. VI-33 wurde ein solches Spektrum dargestellt; die eingesetzte Gasmischung betrug 1.5% Methan und 1% Kohlendioxid in Helium und die am Generator eingestellte Leistung war 60 Watt. Die Signalzentren wurden durch das Programm Origin über die Funktion Impulssuche bestimmt.

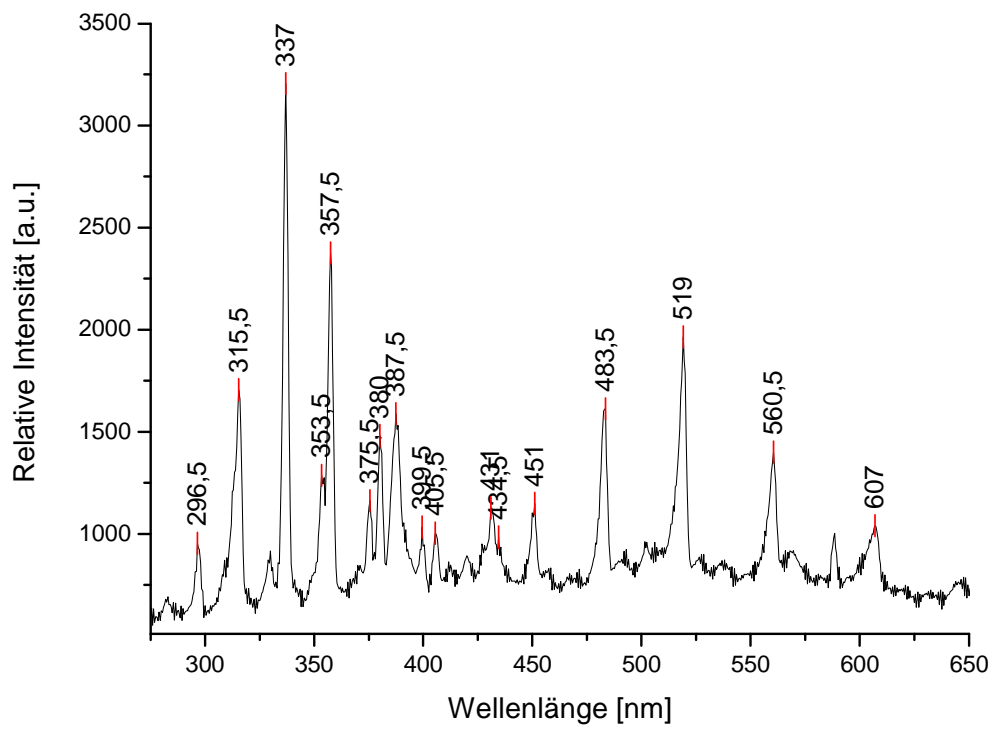


Abb. VI-33: Emissionsspektrum der plasmabehandelten Gasmischung mit 1.50% CH₄ und 1.00% CO₂ bei 60 W Generatorleistung.

In Tab VI-10 sind alle identifizierten Signale zusammengefasst.

Tab VI-10: Signalzuordnung des in Abb. VI-33 dargestellten OE-Spektrums.

Signale [nm]	CH ₄ /CO ₂ -Plasma	Signal ^[49] [nm]	Zugeordnetes Intermediat
315,5		314,4	CH
337		337	CO ₂ oder O ₂
353,5		354,6	CO ₂ ⁺
357,5		357,7	N ₂
375,5		377	CO
380		380,5	N ₂
387,5		387,1	CH oder He
399,5		399,7	CO ⁺
405,5		405,9	N ₂
431		431,4	CH
434,5		434,4	N ₂
434,5		434,1	H
451		451,1	CO
483,5		483,5	CO
519		519,8	CO
560,5		561	CO
607		607,9	CO

Das gemessene CH-Signal bei Wellenlänge 431,4 nm wurde als

$$\nu' = 0 \rightarrow \nu'' = 0 \text{ des } A^2\Delta - X^2\Pi$$

identifiziert^[49]. Da sich der Vibrationszustand nicht ändert, kann geschlussfolgert werden, dass sich die C-H-Bindungslänge nur geringfügig ändert. Die von dem angeregten C-H-Radikal emittierte, elektromagnetische Strahlung muss also von einem nicht bindenden Elektron stammen. Das CH-Signal ist relativ gut isoliert und wird nachfolgend zur Analyse herangezogen. Aufgrund des abgewandelten Aufbaus gelangt etwas Luft in die Kammer, wodurch molekularer Stickstoff beobachtet werden kann.

VI.4.c. Kombination OES und FTIR

In allen Reaktionen, die zu Ethin führen, ist ein CH-Radikal involviert (Gleichung (6.31)-(6.34)). Durch die Spektroskopie dieses Radikals über dessen Emissionslicht bei der Wellenlänge 431.4 nm kann auf die relativen Anteile von C_2H_2 geschlossen werden (Gleichung 4.10).

Die Intensität des Emissionslichts ist durch die Abb. VI-34.a-d dargestellt und ist den durch infrarotspektroskopische Analyse ermittelten Anteilen von Ethin direkt gegenübergestellt. Es wurde eine relative Achsenanpassung beider Methoden durchgeführt:

Die Skalierung der vier Graphen wurde so gewählt, dass sie je 10% über und unter den Extremwerten (Anteile bzw. Intensität) aller ermittelten Werte darstellt. Die CH-Intensitäten werden durch die rechte y-Achse (blau) und die C_2H_2 -Anteile durch die linke y-Achse dargestellt.

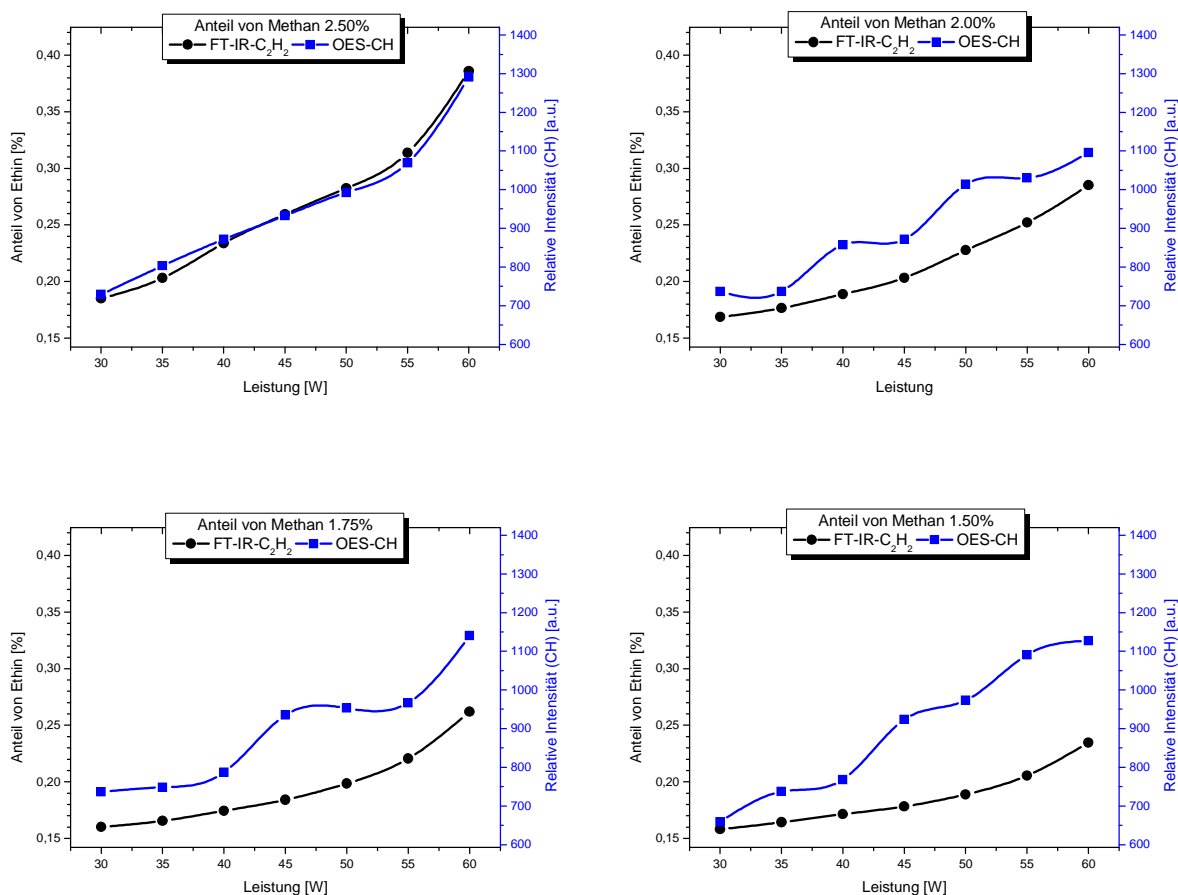


Abb. VI-34.a-d: FTIR-Spektroskopisch ermittelte Anteile von Ethin- und OES-Analyse des CH-Signals bei Wellenlänge 431.4 nm in Abhängigkeit von der Leistung und der Gasmischung.

Es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen den ermittelten Ethin Anteilen und den gemessenen Intensitäten der CH-Radikale. Die Bildung von Ethin verläuft im Leistungsbereich zwischen 30 und 50 Watt weitgehend linear. Ab etwa 50 Watt ist ein exponentieller Anstieg zu beobachten. Besonders gut ist dieser Trend bei der Gasmischung mit dem höchsten Methananteil zu erkennen (Abb. VI-34.a). Gleiches gilt für das gemessene Emissionslicht. Dieser Befund deutet auf eine Reaktion 1. Ordnung hin bzw. pseudo-1. Ordnung. Die Ethinanteile im Produktstrom sind direkt von der Konzentration des CH-Radikals abhängig. Dies legt nahe, dass zwischen 30 und 50 Watt Ethin hauptsächlich durch Reaktion (6.34) gebildet wird. Erst bei höheren Leistungen existieren genügend CH_x -Radikale, um die Reaktionen (6.31)-(6.33) anzukurbeln (die Reaktionsordnung bleibt konstant).

Eine quantitative Methode aus den Emissionsdaten zu entwickeln ist allerdings präparativ kaum möglich, da die Konfiguration nur schwer reproduzierbar aufgebaut werden kann. Es ist kaum möglich alle Parameter konstant zu halten, wie Abstand zum Plasma, Fläche des Plasma, Winkel der Optik etc.

VII. Zusammenfassung und Ausblick

Es ist unter sehr milden Bedingungen gelungen, eine biogasähnliche Gasmischung durch ein plasmagestütztes Strömungsrohr in verschiedene Produkte zu überführen. Die Hauptbestandteile von Biogas sind die reaktionsträgen Gase Methan und Kohlendioxid. Durch die Konvertierung von CH_4 und CO_2 können zwei Treibhausgase abgebaut und in wirtschaftlich interessante Produkte überführt werden. Biogas ist ein Abfallprodukt z.B. aus der Landwirtschaft und stellt somit ein sehr billiges Edukt dar (siehe I S.2).

Die Konvertierung des Eduktes ist bei normalen äußeren Bedingungen gelungen. Es wurden also weder Kompressoren, Vakuumpumpen, zusätzliche Heizsysteme oder Katalysatoren benötigt, um Biogas in neue Produkte zu überführen. Dies ist der größte Vorteil gegenüber konventionellen Systemen, wie sie vom Haber-Bosch-Verfahren bekannt sind (300 bar und 400°C). Das hier vorgestellte Verfahren kann kontinuierlich betrieben werden (das Edukt wird kontinuierlich zugeführt und das Produkt parallel dazu entnommen).

Die Hauptprodukte der Reaktion sind molekularer Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Diese beiden Stoffe werden in der Industrie in großen Maßstäben als Synthesegas eingesetzt. Synthesegas kann z.B. durch die Fischer-Tropsch-Synthese zu synthetischen Benzin veredelt werden. In der Regel wird dafür eine Synthesegaszusammensetzung von H_2/CO von 1.7 eingesetzt.

Die Aufrechterhaltung der Zusammensetzung des Synthesegases stellt gleichzeitig die größte Herausforderung bei dem Einsatz eines Eduktes wie Biogas dar, da die Zusammensetzung von Biogas orts- und zeitabhängig ist (siehe Abb. I-4 S.8). Es muss also ein Weg gefunden werden, um die Zusammensetzung des Synthesegases aufrechtzuerhalten, trotz Schwankungen der CH_4/CO_2 -Zusammensetzung im Biogas. Durch die hohe Flexibilität eines DBE gestützten Strömungsrohrreaktors konnte dieses Problem im Rahmen der hier vorgestellten Experimente gelöst werden.

VII.1. Konvertierung von Biogas

Im Rahmen der hier geschilderten Experimente wurden verschiedene Parameter variiert:

- Eingesetzte Eduktgasmischung
- Behandlungszeit (BHZ)
- Druck im Reaktor
- Leistung am Reaktor
- Katalysatoren (Festbett und Wirbelschicht)
- Temperatur der Wirbelschicht

Die quantifizierten Produkte sind in Tab VII-1 zusammengefasst:

Tab VII-1:Maximalanteile der im Produktgemisch identifizierten Substanzen (Edukte exklusiv)

Substanz	Formel	Anteil	Methode
Wasserstoff	H ₂	bis 40%	QMS
Kohlenmonoxid	CO	bis 40%	FT-IR
Ethan	C ₂ H ₆	bis 5%	QMS, FT-IR
Ethen	C ₂ H ₄	bis 1%	FT-IR
Ethin	C ₂ H ₂	bis 1%	FT-IR
Formaldehyd	CH ₂ O	bis 2%	FT-IR
Methanol	CH ₃ OH	> 100 ppm	FT-IR
Carbon Black	C _x	Bis 2%	gravimetrisch

Die nachfolgende Zusammenfassung wird in zwei Unterkapitel aufgetrennt: Niederdruck- und Atmosphärendruckplasma.

VII.1.a. Niederdruckplasma

Im Rahmen dieser Experimente wurde eine konstant gehaltene Gasmischung eingesetzt (3% CH₄, 2% CO₂ und 95% He). Diese Gasmischung entspricht der durchschnittlichen Biogaszusammensetzung (verdünnt). Das Plasma wird bei einem Druck von etwa 100 mbar betrieben. Neben einer homogenen Betriebsweise wurde eine heterogene untersucht. Dafür wurde ein pulverförmiger Katalysator so expandiert, dass eine stationäre Wirbelschicht in der Plasmazone entsteht. Durch Erhöhung der Leistung am Generator können die Konversion der

Edukte und die Ausbeute der Haupt- und Nebenprodukte gesteigert werden (Ausnahme: siehe unten).

Durch den Einsatz verschiedener Wirbelschichten kann die Konversion beider Edukte gesteigert werden. Die höchste CO₂-Konversion kann bei 50 Watt Generatorleistung durch eine Cu/Al₂O₃-Wirbelschicht erreicht werden und liegt mit 25% ca. $\frac{1}{4}$ höher als im homogenen Betrieb (ca. 20%). Die Methankonversionen können nur geringfügig beeinflusst werden. Ferner kann die H₂-Ausbeute durch den Einsatz der Wirbelschicht gesteigert werden (trotz gleichbleibenden CH₄-Konversionen). Dies kann auf die Reduzierung der Kohlenwasserstoffproduktion (wie Ethan) zurückgeführt werden. Der maximale H₂-Anteil entsteht bei dem Einsatz einer Pd/Al₂O₃-Wirbelschicht. Es werden Spitzenwerte von 38.7% erreicht. Diese liegen damit etwa 20% über den H₂-Anteilen, die durch den homogenen Betrieb erreicht werden (31.0%).

Durch den Einsatz der Wirbelschichten kann signifikant Einfluss auf die Zusammensetzung des Synthesegases genommen werden. Durch die Cu/Al₂O₃-Wirbelschicht ergibt sich ein H₂/CO-Verhältnis von 1.74. Es liegt damit um etwa 30% über dem Wert, der durch eine homogene Betriebsweise erreicht werden kann (1.25). Anhand der Auswertung der Selektivitäten aller Produkte kann darauf geschlossen werden dass H₂ und CO (evt. CB) die Endprodukte des hier geschilderten Verfahrens sind.

Unserer Arbeitsgruppe ist es erstmal gelungen, eine Carbon Black Bildungsschwelle zu bestimmen. Sie liegt in den hier geschilderten Experimenten zwischen 35 Watt (0% CB) und 40 Watt (0.74% CB). Die Quantifizierung wurde durch gravimetrische Bestimmungen realisiert. Bei geringeren Leistungen bis einschließlich 35 Watt kann kein CB im Produktstrom gefunden werden. Ist die Bildungsschwelle überschritten, so kann ein exponentieller Anstieg des CB-Anteils beobachtet werden. Der höchste CB-Anteil liegt bei 1.82% (60 Watt).

Ein großes Problem für gaschromatographische Methoden stellt Formaldehyd dar. Das Molekül hat einen sehr großen Dipol, wodurch es eine sehr lange Verweilzeit auf polaren Säulen hat und teilweise als Produkt nicht identifiziert werden kann. Durch unsere FTIR-spektroskopische Methode können die gebildeten Anteile von CH₂O quantitativ bestimmt werden. Aus der Analyse geht hervor, dass der maximale Formaldehydanteil nicht bei der höchsten Leistung vorliegt, sondern ein Maximum durchlaufen wird. Es kann ein maximaler CH₂O-Anteil bei 25 Watt Generatorleistung von 2.2% quantifiziert werden. Bei sehr hohen Leistungen wird CH₂O schließlich wieder abgebaut.

Neben einer Variation der Leistung wurde auch der Einfluss der Katalysatortemperatur auf den Produktstrom analysiert. Die Temperatur der Katalysatoren kann durch ein Heizsystem auf maximal 250°C gebracht werden. Die Leistung am Generator wurde möglichst klein gewählt, um Temperatureffekte ausschließen zu können. Die Zusammensetzung des Synthesegases kann so zu höheren Werten verschoben werden (VI.2 S.108).

VII.1.b. *Atmosphärendruckplasma*

In diesem Versuchsteil strömt das Eduktgas gegen den Atmosphärendruck in einen Abzug. Dadurch steigt der Druck in der Arbeitskammer auf atmosphärisches Niveau. Es wurden 11 verschiedene Eduktgasmischungen und 5 verschiedene BHZ untersucht (siehe Tab V-1 S.85). An dieser Stelle sollen nur die Hauptprodukte der Reaktion diskutiert werden (H_2 und CO). Die Ergebnisse, die im Niederdruckbereich (siehe unten) erzielt wurden, spiegeln sich teilweise auch im Atmosphärendruckbereich wider.

Durch Vergrößerung der Leistung können wiederum die Konversionen der Edukte gesteigert werden. Durch die Untersuchung verschiedener Gasmischungen kann gezeigt werden, dass jedes Edukt indirekt am Abbau des anderen beteiligt ist. Sauerstoffradikale fördern den Methanabbau (Gl. 3.08), während Wasserstoffradikale den Abbau von Kohlendioxid verstärken (Gl. 3.09). Werden besonders hohe Methan- oder Kohlendioxidanteile als Edukte eingesetzt, wird die Konversion der geringer konzentrierten Komponente stark erhöht. Bei der Methankonversion der Gasmischung 1.50% CH_4 und 1.00% CO_2 (Rest He) kann ein Spitzenwert von 32.5% bei 50 Watt erreicht werden. Bei sehr kleinen Methananteilen (0.50% CH_4 und 2.00% CO_2) wird ein Wert von 36.5% erreicht. Dieser ist um ca. 25% höher als bei der zuvor genannten Gasmischung auf dem gleichen Leistungsniveau. Diese Beobachtung kann auch bei den Konversionen des CO_2 verzeichnet werden. Bei einer Gaszusammensetzung 1.00% CO_2 , 1.50% CH_4 kann bei 50 Watt eine CO_2 Konversion 25.6% ermittelt werden. Dieser Wert steigt auf 30.3%, wenn der CO_2 -Anteil auf 0.50% verringert wird (der CH_4 -Anteil wird entsprechend erhöht).

Ein unerwartetes Ergebnis liefern die H_2 - und CO-Anteile im Rahmen der hier geschilderten Experimente. Die höchsten Anteile von Wasserstoff werden nicht bei den Gasmischungen erreicht, bei denen die höchsten CH_4 -Anteile eingesetzt werden. Das Gleiche kann bei den CO-Anteilen beobachtet werden. Die höchsten H_2 -Anteile bei einer BHZ von 50 ms wurden bei der Gasmischung von 1.65% CH_4 und 0.85% CO_2 erreicht (10.8% bei 50 Watt). Der

höchste CO-Anteil bei einer BHZ von 50 ms mit 15,1% ergibt sich aus einer Gasmischung mit 0,5% CO₂ (Rest 2,50% CH₄ und He bei 50 Watt).

Die Zusammensetzung des Synthesegases ist bei sehr kurzen BHZ (50 ms) nur geringfügig von der eingekoppelten Leistung abhängig. Die gebildeten Anteile von H₂ und CO steigen durch Erhöhung der Leistung gleichermaßen an.

Wird die BHZ jedoch erhöht, so steigt der Wert für die Synthesegaszusammensetzung bei höherer Leistung stark an. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die H₂ Produktion stärker von der Leistung profitiert als die CO Produktion. Durch die Erhöhung der BHZ auf 250 ms kann die Zusammensetzung des Synthesegases bis auf ein H₂/CO-Verhältnis von 1,5 gebracht werden (1,65% CH₄, 0,85% CO₂ und 50 Watt). Im Vergleich dazu wird bei einer BHZ von 63 ms nur ein Wert von 1,1 erreicht (gleiche Gasmischung).

VII.2. Ausblick

Durch den hier geschilderten Aufbau konnten wichtige Grundlagen erarbeitet werden, die bekannt sein müssen, um die plasmagestützte (katalytische) Konvertierung von Biogas sinnvoll voran zu treiben. In dieser Arbeit wurde der relative Leistungseintrag variiert und der Einfluss auf die Produktverteilung analysiert. Die Effizienz des Prozesses, sprich Energieeintrag oder Wirkungsgrad, kann so nicht genau bestimmt werden.

Dafür ist eine sogenannte V/I-Probe nötig, die erst vor kurzen in den Bestand der Arbeitsgruppe aufgenommen wurde. Durch eine Kalibrierung der V/I-Probe ist es möglich exakt die Ladung zu bestimmen, die zwischen den Kondensatorplatten fließt. Auf diese Weise kann der Energieeintrag pro Molekül bestimmt werden und schließlich die Effizienz des Prozesses.

Die hier eingesetzte Entladungsform erfordert es, die Edukte stark zu verdünnen; es wurden 2,5% einer Methan/Kohlendioxid Gasmischung eingesetzt, die mit Helium verdünnt wurde (5% bei 100 mbar). Für die Industrie ist es von großem Vorteil, wenn unbehandeltes Biogas direkt eingesetzt werden könnte. Dieses ist durch den Einsatz einer kHz-Entladung möglich. Durch den Einsatz eines kHz-Generators können unverdünnte CH₄/CO₂ Gasgemische gezündet werden. Dies wurde im Rahmen eines Besuchtages beim Fraunhofer Institut IST in Braunschweig getestet und bestätigt. Des Weiteren erzielen kHz-Entladungen bessere Wirkungsgrade.

Die hier vorgestellte Analysenform ist hervorragend auf das analytische Problem angepasst und bewältigt es sehr gut. Durch den zusätzlichen Einsatz eines Gaschromatographen könnte

das bestehende System noch weiter verbessert werden. Eine derartig analytische Methode könnte die erzielten Ergebnisse verifizieren und neue Produkte quantifizieren. Durch die vorhandene Apparatur ist es nicht möglich, langkettige Kohlenwasserstoffe, wie Propan, zu quantifizieren. Gaschromatische Methoden zur Quantifizierung von langkettigen KWs wurden bereits von unseren Projektpartnern der Universität Warschau erfolgreich eingesetzt^[20,27].

Des Weiteren wäre es sinnvoll durch laserspektroskopische Untersuchungen, wie Cavity-Ring-Down (CRD) und/oder laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) Spektroskopie, die ablaufenden Reaktionen zu entschlüsseln. Die Synergie aus CRD und LIF wurde bereits in unserem Arbeitskreis erfolgreich eingesetzt. Derzeit wird an der Radikalverteilung von plasmagestützten Animierungsverfahren geforscht. Dies geschieht in Kooperation mit dem Fraunhofer Institut IST in Braunschweig im Rahmen eines DFG-Projektes^[40].

Schließlich sollte untersucht werden, inwiefern die Produktverteilung durch Zugabe von anderen Substanzen beeinflusst werden kann. Dies kann im einfachsten Fall Laborluft sein. Innerhalb unserer Arbeitsgruppe wurde bereits Wasserdampf als Additiv verschiedenen Biogasmischungen beigemischt. Die OH-Radikalkonzentration im Reaktorvolumen kann so signifikant vergrößert werden.

VII.2.a. Virtueller Reaktor

Die hier vorgestellten Ergebnisse sollen nicht als fertiger industrieller Reaktor in „Kleinformat“ verstanden werden, sondern als Grundlage für weitere Forschungen. Es wurde in den vorherigen Abschnitten gezeigt, warum die vorgestellte Konfiguration nicht einfach durch „Scale up“ auf industriellen Maßstab angepasst werden kann.

Beruhend auf den erarbeiteten Grundlagen soll hier ein Gedankenexperiment als Beispiel für einen industriellen Prozess entwickelt werden:

Als Edukt soll die in der Einleitung erwähnte Biogasquelle aus Peine eingesetzt werden (siehe Abb. I-4 S.8). Das Endprodukt des Biogases soll synthetisches Benzin sein, welches durch die Veredlung von Synthesegas durch die Fischer-Tropsch-Synthese gewonnen werden kann. Dafür muss eine Synthesegaszusammensetzung von 1.7 vorliegen. Durch das hier vorgestellte Verfahren wurde ein plasmagestützter Großreaktor konzipiert, der Biogas bei Normalbedingungen direkt verarbeiten kann. Die ermittelten Methangasanteile des Biogases der Biogasanlage aus Peine, ist in Abb. VII-1 nochmals dargestellt.

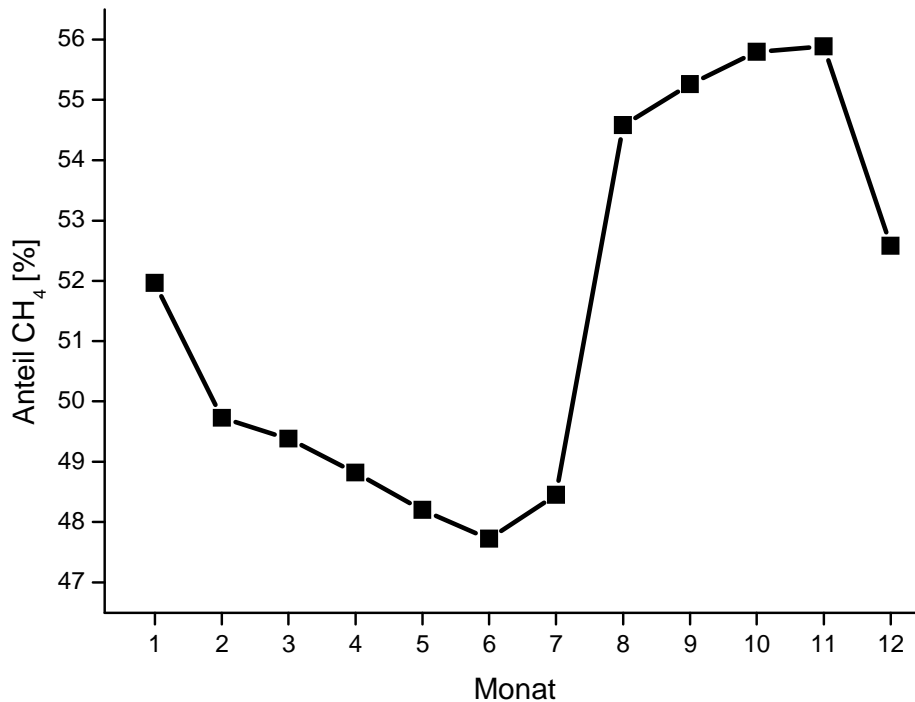


Abb. VII-1: Verlauf des Methananteils des Biogases, das im Blockheizkraftwerk der Bioenergie Peine GmbH im Jahre 2009 zur Energiegewinnung eingesetzt wurde.

Wir gehen hypothetisch davon aus, dass der Reaktor im August in Betrieb genommen werden soll. Der Methananteil des Biogases liegt im August bei knapp 55%. Zuerst wird die Leistung am Reaktor auf einen maximalen Wert eingestellt, da so die höchsten Konversionen des Eduktes beobachtet werden (VI.1.a S.93 und VI.3.b S.118). Die Leistung kann nicht beliebig hoch geregelt werden, da ansonsten das unerwünschte Nebenprodukt Carbon Black gebildet wird (VI.1.d S.100) oder die DBE in einen Lichtbogen übergehen kann (VI.3 S.117).

Auf die Zusammensetzung des H₂/CO-Verhältnisses kann über die Behandlungszeit direkt Einfluss genommen werden (VI.3.g S.126). Durch Variation der Behandlungszeit kann der Produktgasstrom so eingestellt werden, dass eine Synthesegaszusammensetzung von 1.7 erreicht wird. Durch fraktionierte Destillation werden die restlichen Nebenprodukte abgetrennt.

In Abhängigkeit der Jahreszeit beginnt der Methananteil des zugeführten Biogases langsam zu steigen und hätte im November mit ca. 56% sein Maximum erreicht. Dadurch ist eine direkte Überwachung des Produktstromes durch ein Onlinemonitoringsystem nötig, um Einfluss auf die Zusammensetzung des Produktstromes reagieren zu können. Im Abschnitt III S.30 wurde ein solches System vorgeschlagen.

Die durchgeführten Experimente haben gezeigt, dass eine direkte Abhängigkeit des H_2/CO -Verhältnisses vom Methananteil im Biogas existiert (VI.3.e S.123). Das Onlinemonitoringsystem registriert die Veränderung der Synthesegaszusammensetzung zu höheren Werten (Anteil H_2 steigt). Da eine Erhöhung der Leistung nicht möglich ist, muss die BHZ reduziert werden. Es konnte gezeigt werden, dass durch eine Reduzierung der BHZ die Synthesegaszusammensetzung zu kleineren Werten gedrängt wird (VI.3.g S.126). Steigt also der Methananteil etwas an, muss die BHZ etwas reduziert werden, um schließlich das gewünschte H_2/CO -Verhältniss von 1.7 zu erreichen.

Nach Erreichen des maximalen Methananteiles des Biogases im November, sinkt der Wert schließlich im Dezember wieder und erreicht einen Wert von ca. 53%. Das Onlinemonitoringsystem registriert einen kleinen Wert des H_2/CO -Verhältniss von 1.7. Durch eine Erhöhung der BHZ kann schließlich die gewünschte Produktstromzusammensetzung erreicht werden.

Die Zielsetzung des Experimentes, konstanter Produktstrom trotz variablen Eduktgases (Biogas), konnte somit erreicht werden.

VIII. Danksagungen

Ein besonderer Dank geht an meinen Chef Charly, der mich mit dieser Aufgabe betraut hat. Danke für das Vertrauen und die Freiheiten. Mit ihm ist immer gut Schlittenfahren!

Danke Christoph „Don“ für die Aufsetzung diverser Schreiben und die Erarbeitung von Zusatzqualifikationen. Und die Ausbildung zum staatlich geprüften „Gerätehandaufleger“.

Ich danke allen Mitarbeitern der Gruppe „Laserchemie“ für die gute Arbeitsatmosphäre die in unserer Abteilung vorherrscht.

Insbesondere danke ich Schenki, meinem Universalübersetzer „Fachchinesisch-Deutsch“. Meinen Bürogegenüber und Ex-Diplomanten Torsten danke ich für die zahlreichen „Laufburschendienste“, die er zumeist ohne Murren durchgeführt hat!

Mitsch danke ich für die Einführung in das Leben eines Fußballmangers und die zahlreichen Diskussionen über Taktiken ... „5-3-2 auf Konter“ ist echt schwer durchzuhalten.

Katharina danke ich für fachliche Verbesserungen bezüglich:

, >[]>, bzw. i>ie, es>[] und X>x und/oder y>Y!

Anja danke ich dafür, dass sie sich laufend mit reinziehen ließ. Durch ihre fachliche Kompetenz konnte ich meine Arbeit erheblich verbessern und sie schließlich ~~annährend~~ annähernd perfektionieren.

Ich danke allen Hygia Mitarbeiter und Mitarbeiterinnen, dass sie mich immer so nett abfüllen, ein- und anweisen und natürlich für Zettel und Stift ;-)

Ich danke allen meinen Arbeitskollegen aus Werkstatt, Labor und Büro (Simone, Peter, Thorsten, Manfred und Sladdy), dafür dass sie stets meine Ideen und Basteleien in einen Labormaßstab transformiert haben. Ach ja: Peter bin beim Paddeln wieder dabei :p

Ich danke meinen 9 Bachelor- und 12 StudienarbeiterInnen, meiner Masterstudentin und meiner Vertieferin für die die Geduld beim „Knöpfchendrücken“.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, für die ständige Unterstützung, bei all meinen nervenaufreibenden Unterfangen. Ohne euch hätte ich das nie geschafft. Meinen Brüdern danke ich dafür, dass es mit ihnen immer einen Grund zu feiern gibt. Natürlich danke ich auch den Gläsmers oder Gläser (oder wie die jetzt auch heißen mögen) und auch Klaas!

Und schließlich:

Meiner Gang aus Kralenriede!

IX. Lebenslauf

Name	Thorsten Kroker
Geboren:	Geboren am 21. Oktober 1975 in Braunschweig
Familienstand:	ledig

Beruflicher Werdegang

07/2008 bis 05/2011	Wissenschaftlicher Mitarbeiter <ul style="list-style-type: none">▪ Zyklenlebensdauer von Lithium-Ionen-Akkumulatoren▪ Nanokomposite für die Elektromobilität - verbesserte Isoliersysteme für elektrische Antriebe
07/2008 bis 05/2011	Promotionsstudium <ul style="list-style-type: none">▪ Thema: „Qualitative und quantitative Produktanalyse der katalytischen Konvertierung von Biogas in plasmagestützten Rohrströmungsreaktoren“
04/2008 – 07/2008	Wissenschaftliche Hilfskraft
10/2002 – 04/2008	Studium der Chemie
04/2007 – 12/2007	Diplomarbeit <ul style="list-style-type: none">▪ Thema: „Laserspektroskopische Produktanalyse von Mikroplasmen“
01/1998 – 10/2002	Chemisch-technischer Assistent

Wehrpflicht

10/1994 – 10/1996	Soldat auf Zeit beim 3.Fallschirmjägerbattalion 263
-------------------	--

Ausbildung

07/1992 – 07/1994	Berufsfachschule Chemie und Pharmazie Dr. von Morgenstern
-------------------	--

Schulbildung

08/1999 – 07/2002	Abendgymnasium
08/1988 – 07/1992	Hauptschule

X. Literatur

-
- [01] P. Kolbitsch, C. Pfeifer, H. Hofbauer, Catalytic steam reforming of model biogas, *Fuel* 87 (2008) 701–706.
- [02] K. Tomishige, M. Asadullah, K. Kunimori, Syngas production by biomass gasification using Rh/CeO₂/SiO₂ catalysts and fluidized bed reactor, *Catalyst Today*, Vol. 89 (2004) 389–403.
- [03] S. Rasi, A. Veijanen, J. Rintala, Trace compounds of biogas from different biogas production plants, *Energy* 32 (2007) 1375–1380.
- [04] R.S. Khoiyangbam, S. Kumar, M.C. Jain, N. Gupta, A. Kumar, V. Kumar Methane emission from fixed dome biogas plants in hilly and plain regions of northern India *Bioresource Technology* 95 (2004) 35–39.
- [05] Otto Hageman, Biogasanlage Peine, Persönlich Mitteilung (Datensätze von 2009).
- [06] Deutsches Informationsportal zu Erneuerbaren Energien, http://www.unendlich-viel-energie.de/uploads/media/Technische_Skizze_-_Biogasanlage08.jpg, März, 2011.
- [07] J.H. Edwards, A.M. Maitra, The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications, *Fuel Processing Technology* 42 (1995) 269–289.
- [08] K. Tomishige, Syngas production from methane reforming with CO₂/H₂O and O₂ over NiO–MgO solid solution catalyst in fluidized bed reactors, *Catalysis Today* 89 (2004) 405–418.
- [09] S.S. Bharadwaj, L.D. Schmidt, Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas, *Fuel Processing Technology* 42 (1995) 109–127.
- [10] W. Siemens, "Ueber die elektrostatische induction und die verzögerung des stroms in flaschendraten," *Ann. Phys. Chem.* vol. 102, pp. 66–122, 1857.
- [11] X. Tao, M. Bai, X. Li, H. Long, S. Shang, Y. Yin, X. Dai, CH₄-CO₂ reforming by plasma-challenges and opportunities, *Progress in Energy and Combustion Science*, (2010) 1–12.
- [12] B. deB. Darwent, Bond Dissociation Energies in Simple Molecules, NBSDS-NBS 31, (1970), Washington, DC.
- [13] T. Kroker, T. Kolb, K. Krawczyk, M. Młotek, A. Schenk, K. Schmidt-Szałowski, K. H. Gericke, Catalytic Conversion of Biogas in a Fluidised Bed Reactor Supported by a DBD, *Instituut of Applied Plasma Science* Vol.07 (2009) 187–190.
- [14] T. Kroker, T. Kolb, K. Krawczyk, M. Młotek, A. Schenk, K. H. Gericke, Catalytic Conversion of Biogas in a Fluidised Bed Reactor Supported by a DBD, *Frontier of Applied Plasma Technology* Vol.03 No.2 (2010) 69–73.
- [15] B. Eliasson, C. Liu, U. Kogelschatz, Direct Conversion of Methane and Carbon Dioxide to Higher Hydrocarbons Using Catalytic Dielectric-Barrier Discharges with Zeolites, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 1221–1227.
- [16] L. M. Zhou, B. Xue, U. Kogelschatz, B. Eliasson, Nonequilibrium Plasma Reforming of Greenhouse Gases to Synthesis Gas, *Energy & Fuels* Vol. 12 (1998) 1191–1199.
- [17] K. Zhang, U. Kogelschatz, B. Eliasson, Conversion of Greenhouse Gases to Synthesis Gas and Higher Hydrocarbons, *Energy & Fuels* Vol. 15 (2001) 395–402.
- [18] K. Zhang, B. Eliasson, U. Kogelschatz, Direct Conversion of Greenhouse Gases to Synthesis Gas and C₄ Hydrocarbons over Zeolite HY Promoted by a Dielectric-Barrier Discharge, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 1462–1468.
- [19] V. Goujard, J. M. Tatibouet, C. Batiot-Dupeyrat, Use of a non-thermal plasma for the production of synthesis gas from biogas, *Applied Catalysis A: General* 353 (2009) 228–235.

- [20] J. Sentek, K. Krawczyk, M. Młotek, M. Kalczewska, T. Kroker, T. Kolb, A. Schenk, K. H. Gericke, K. Schmidt-Szałowski, Plasma-catalytic methane conversion with carbon dioxide in dielectric barrier discharges, *Applied Catalysis B: Environmental* 94 (2010) 19–26.
- [21] M. Li, Y. Tian, G. Xu, Characteristics of Carbon Dioxide Reforming of Methane via Alternating Current (AC) Corona Plasma Reactions, *Energy & Fuels* Vol. 21 (2007) 2335-2339.
- [22] A. M. Ghorbanzadeh, H. Modarresi, Carbon dioxide reforming of methane by pulsed glow discharge at atmospheric pressure: The effect of pulse compression, *Journal of Applied Physics* 101, 123303 (2007).
- [23] D. Li, X. Li, M. Bai, X. Tao, S. Shang, X. Dai, Y. Yin, CO₂ reforming of CH₄ by atmospheric pressure glow discharge plasma: A high conversion ability, *Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 308-313.
- [24] F. Guoa, W. Chua, J. Xub, L. Zhonga, Glow Discharge Plasma-Assisted Preparation of Nickel-Based Catalyst for Carbon Dioxide Reforming of Methane, *Chinese Journal of Chemical Physics* Vol. 21 Num. 5 (2008) 481-486.
- [25] H. Longa, S. Shanga, X. Taob, Y. Yinb, X. Dai, CO₂ reforming of CH₄ by combination of cold plasma jet and Ni/g-Al₂O₃ catalyst, *International Journal of Hydrogen energy* 33 (2008) 5510-5515.
- [26] N. Y. Chun, H. W. Song, Seong C. Kim, Mun S. Lim, Hydrogen-Rich Gas Production from Biogas Reforming Using Plasmatron, *Energy & Fuels* Vol. 22 (2008) 123–127.
- [27] M. Młotek, J. Sentek, K. Krawczyk, K. Schmidt-Szałowski, The hybrid plasma–catalytic process for non-oxidative methane coupling to ethylene and ethane, *Applied Catalysis A: General* 366 (2009) 232–241.
- [28] X. Tao, F. Qi, Y. Yin, X. Dai, CO₂ reforming of CH₄ by combination of thermal plasma and catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 1262 – 1265.
- [29] Z. Bo, J. Yan, X. Li, Y. Chi, K. Cen, Plasma assisted dry methane reforming using gliding arc gas discharge: Effect of feed gases proportion, *International Journal of Hydrogen energy* 33 (2008) 5545-5553.
- [30] S.C. Kim, Y.N. Chun, Production of hydrogen by partial oxidation with thermal plasma, *Renewable Energy* 33 (2008) 1564–1569.
- [31] N. Rueangjitt, T. Sreethawong, S. Chavadej, Reforming of CO₂-Containing Natural Gas Using an AC Gliding Arc System: Effects of Operational Parameters and Oxygen Addition in Feed, *Plasma Chem. Plasma Process* 28 (2008) 49–67.
- [32] G. Janzen, *Plasmatechnik*, Hüthig, Heidelberg 1992, 11-44, 157-189.
- [33] Paul A. Tipler, *Physik*, Spektrum, Heidelberg, 1994.
- [34] R. Hippler, S. Pfau, M. Schmidt, K. H. Schoenbach, *Low temperature plasma physics*, Wiley-VCH, Berlin, 2001.
- [35] Franz-Josef Trompeter, *Barrierenentladungen zum Abbau von Schadstoffen in motorischen Verbrennungsabgasen*, Dissertation, Aachen, 2001.
- [36] C. Schrader „Untersuchung von Hochfrequenzentladungen an Mikrostrukturierten Elektrodensystemen (MSE) zur Oberflächenmodifikation“, Dissertation, Braunschweig, 2006.
- [37] Birger Dzur, *Plasmatechnologie, Plasma- und Oberflächentechnik*, Technische Universität Ilmenau, 2006.
- [38] Friedrich Paschen, Ueber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz. In: *Annalen der Physik*. 273, Nr. 5, 1889, S. 69–75.

- [39] C. Schrader „Untersuchung von Hochfrequenzentladungen an Mikrostrukturierten Elektrodensystemen (MSE) zur Oberflächenmodifikation“, Dissertation, Braunschweig, 2006.
- [40] A. Schenk, „Prozesse in Gasphasen bei der Aminierung von Oberflächen mit Atmosphärendruckplasmen“, Diplomarbeit, Braunschweig, 2006.
- [41] W. Tsang, R. F. Hampson, Chemical Kinetic Data Base for combustion Chemistry, Part I, Methane and Related Components, J. Phys. Chem. Ref. Data Vol. 15. No. 3, (1986), 1087-1222.
- [42] M. Pozzo, D. Alfe, Hydrogen dissociation and diffusion on transition metal ([Ti, Zr, V, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag]-doped Mg(0001) surfaces, international journal of hydrogen energy 34, 2009.
- [43] Jens Hagen, Technische Katalyse - Eine Einführung, VCH - Weinheim, 1996.
- [44] Balzers Instrument, QMS 200, Quadrupol –Massenspektrometer, PrismaTM, Betriebsanleitung, 1999.
- [45] P. W. Atkins, Physikalische Chemie (Lehbuch), Wiley VCH Verlag GmbH, 2. Auflage, 1996.
- [46] H. Haken, C. Wolf, Molekülphysik und Quantenchemie-Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen, fünfte Auflage, Studgard 2005.
- [47] NIST-Webbook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>. 2010.
- [48] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, Technische Chemie, Wiley VCH Verlag GmbH, 2006
- [49] Pearse & Gaydon, The Identification of Molecular Spectra, fourth edition, Wiley & sons, 1976.
- [50] Griffiths de Haseth, Fourier Transform Infrared Spectrometry, second edition, Wiley interscience, 2007.
- [51] A. Schenk, C. Schrader, P. Sichler, N. Lucas, L. Baars-Hibbe, S. Draeger, K.-H. Gericke, and S. Büttgenbach, Optical analysis of the Glow Discharge in a Magnified Electrode Gap, Plasma Process. Polym. 4 (2007) 927-930.
- [52] C. Schrader, L. Baars-Hibbe, K.-H. Gericke, E. M. van Veldhuizen, N. Lucas, P. Sichler, and S. Büttgenbach, Glow discharges in Ar and N₂ at atmospheric pressure using a variable radio frequency generator, Vacuum 80 (2006) 1144-1148.
- [53] Christian Schrader, Untersuchungen von Hochfrequenzentladungen an mikrostrukturierten Elektrodensystemen (MSE) zur Oberflächenmodifikation, Dissertation Braunschweig, 2006.